PGS. TS. NGUYỄN HUY SINH

GIÁO TRÌNH
NHIỆT HỌC

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

PGS. TS. NGUYỄN HUY SINH

GIÁO TRÌNH
NHIỆT HỌC

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Lời nói đầu

Cuốn Giáo trình nhiệt học được biên soạn theo chương trình đào tạo cử nhân Vật lý của khoa Vật lý trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà nội.

Trong quá trình giảng dạy nhiều năm tại trường Đại học Tổng hợp Hà Nội (trước đây) và trường Đại học Khoa học Tự nhiên (ngày nay), tác giả đã cố gắng tham khảo và tập hợp tư liệu, kết hợp với kinh nghiệm giảng dạy của mình để biên soạn giáo trình nhằm mục đích : làm cho giáo trình có tính lôgic cao, phương pháp trình bày dễ hiểu và cập nhật thông tin.

Giáo trình này chủ yếu dùng cho sinh viên khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, tuy nhiên cũng có thể dùng làm tài liệu tham khảo bổ ích cho sinh viên các khoa khác trong trường, một số trường Đại học kỹ thuật và Cao đẳng khi học môn Nhiệt học.

Trong quá trình biên soạn, tác giả đã nhận được những góp ý quý báu của các đồng nghiệp tại khoa Vật lý trường Đại học Khoa học Tự nhiên về nội dung giáo trình. Tác giả xin chân thành cám ơn.

Mặc dù đã cố gắng đến mức cao nhất, song những thiếu sót là không tránh khỏi. Tác giả xin trân trọng đón nhận và vô cùng biết ơn các thầy, cô giáo, các em học sinh góp ý cho giáo trình để lần tái bản sau được hoàn thiện hơn.

Hà Nội, tháng 05 năm 2006

TÁC GIẢ

CHƯƠNG 1

NHIỆT ĐỘ

1.1. NHIỆT ĐỘ, PHÉP ĐO NHIỆT ĐỘ, SỰ DÃN NỞ NHIỆT

1.1.1. Khái niệm về nhiệt độ

Khái niệm nhiệt ban đầu được xuất phát từ cảm giác nóng, lạnh, ấm v.v... người ta gọi là các trạng thái nhiệt. Trong quá trình phát triển của khoa học người ta nhận thấy rằng, cảm giác về nhiệt độc lập với sự thay đổi của nó và đưa ra một đại lượng vật lý có thể đo được, đặc trưng cho trạng thái nhiệt đó là nhiệt độ. Như vậy, sự thay đổi nhiệt độ là một đại lượng vật lý khác đặc trưng cho sự trao và nhận nhiệt lượng của một vật.

Nhiệt độ và nhiệt lượng đóng vai trò chủ yếu trong các hiện tượng xảy ra thuộc lĩnh vực nhiệt học. Sự thay đổi các đại lượng này làm thay đổi trạng thái của vật. Ban đầu người ta quan niệm nhiệt là "một chất lỏng không trọng lượng", sau đó người ta chứng minh được rằng nhiệt là một dạng năng lượng "năng lượng nhiệt". Các quá trình xảy ra trong tự nhiên thông thường liên quan đến sự chuyển hoá năng lượng nhiệt. Trên cơ sở đó loài người đã sử dụng phần lớn năng lượng nhiệt vào việc ứng dụng khoa học kỹ thuật và công nghệ.

Nhiệt độ là một khái niệm quen thuộc nhưng để hiểu rõ bản chất của nó là một vấn đề không đơn giản.

Các hiện tượng như mùa hè nóng hơn mùa đông, nhiệt độ trong nhà thấp hơn ngoài trời nắng v.v... đều liên quan trực tiếp đến vấn đề là: Nhiệt độ cao nóng hơn nhiệt độ thấp.

Như vậy, nhiệt độ gắn liền với cảm giác nóng – lạnh của con người. Nhưng sự cảm giác về nhiệt độ của con người là không chính xác, bởi vì nhiệt độ độc lập với các giác quan nhạy cảm của chúng ta. Cảm giác nóng – lạnh đều mang tính chất tương đối và không thể phân biệt được nhiệt độ thực của một vật nào đó nếu chỉ dựa vào cảm giác.

Kinh nghiệm cho thấy rằng:

Các tính chất của vật thông thường phụ thuộc vào nhiệt độ: khi nhiệt độ thay đổi thì có thể bản chất của vật cũng thay đổi theo. Ví dụ như độ

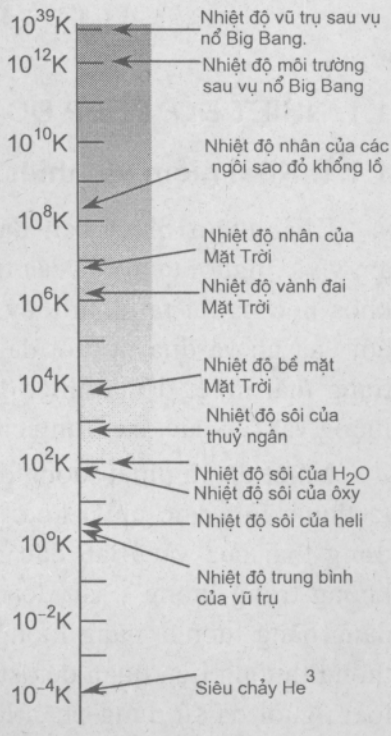
dài, thể tích, mật độ, điện trở, chiết suất v.v... Nếu các vật có nhiệt độ khác nhau tiếp xúc với nhau, khi đó sẽ sinh ra sự thay đổi trạng thái hoặc phản ứng hoá học làm cho vật nóng hơn thì lạnh đi và vật lạnh hơn thì nóng lên, kết quả là chúng sẽ có một nhiệt độ chung. Ta nói rằng vật đã ở trạng thái cân bằng nhiệt độ.

Nhiệt độ là đại lượng có tính đặc biệt mà không đại lượng nào có (như: thời gian, khối lượng, trọng lượng v.v...), đó là nhiệt độ không phải là đại lượng cộng tính.

Ví dụ: 0,5kg + 0,5kg = 1kg; 0,2m + 0,8m = 1m nhưng 1 vật có nhiệt độ 50°C + 1 vật có nhiệt độ 20°C ≠ vật có nhiệt độ 70°C.

Nhiệt độ là một trong bảy đại lượng chuẩn, cơ bản của hệ SI. Nó có thể tăng lên vô hạn nhưng không thể hạ thấp vô hạn. Giới hạn của nhiệt độ thấp được chọn là không độ của thang nhiệt giai Kelvin và nhiệt độ đó được gọi là không độ tuyệt đối (0K).

Hình 1.1 cho biết một số nhiệt độ ở những thời điểm xác định trong thang nhiệt giai Kelvin.

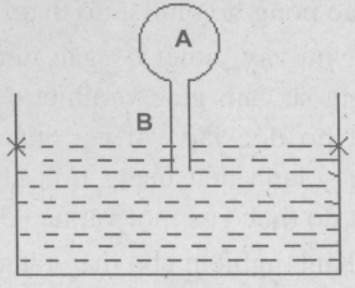


Hình 1.1. **Một số giá trị nhiệt độ xác định trong thang nhiệt giai Kelvin**

1.1.2. Nhiệt nghiệm

Năm 1592, Gallilê lần đầu tiên tạo ra một dụng cụ để đo nhiệt độ. Cấu tạo của dụng cụ này gồm: một bình cầu thuỷ tinh để hở A nối với một ống nhỏ có vòi hở (B) (hình 1.2).

Muốn đo nhiệt độ của một vật nào đó, ta cho vật cần đo tiếp xúc với bình cầu A. Không khí trong bình nóng lên, dãn nở và thoát một phần ra ngoài. Cắm ống nhỏ (B) vào nước. Bình A lạnh đi. Thể tích khí mất đi co lại kéo theo một lượng nước nhỏ dâng lên trong ống (B). Tuỳ theo mức nước



Hình 1.2. **Dụng cụ đo nhiệt độ của Gallilê**

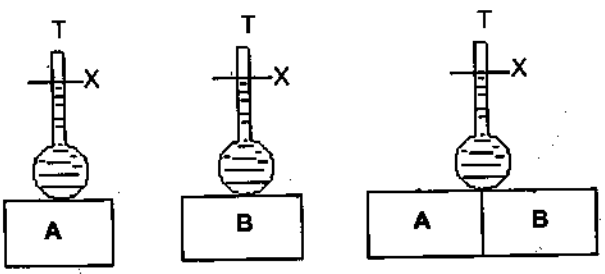
dâng nhiều hay ít, ta nói nhiệt độ của vật đó cao hơn nhiệt độ môi trường nhiều hay ít.

Nhận xét: Dụng cụ này chỉ là một nhiệt nghiệm, nghĩa là chỉ làm nhiệm vụ so sánh nhiệt độ giữa vật và môi trường mà không cho biết định lượng về nhiệt độ. Vậy, muốn đo được nhiệt độ ta phải biến nhiệt nghiệm thành nhiệt kế bằng cách chia các thang đo gọi là các thang nhiệt giai. Tức là cần phải quy ước những điểm chuẩn (thường là các điểm cố định như điểm ba của nước, điểm sôi của nước, hoặc các điểm đặc biệt của một chất nào đó).

1.2. NGUYÊN LÝ SỐ KHÔNG CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Giả thiết rằng, có một dụng cụ xác định nhiệt độ (ví dụ nhiệt nghiệm T). Cần phải xác định nhiệt độ của vật A và vật B.

Muốn đo nhiệt độ vật A, ta cho nhiệt nghiệm T tiếp xúc trực tiếp với vật A (hình 1.3). Với giả thiết toàn bộ hệ đặt trong một hộp kín hoàn toàn cách nhiệt. Sau khi tiếp xúc một thời gian, sự thay đổi trong nhiệt nghiệm dừng lại. Khi đó A và T có cùng một nhiệt độ ổn định (ví dụ X). Ta nói rằng hệ đã ở trạng thái cân bằng nhiệt. Sau đó, lại cho nhiệt nghiệm T tiếp xúc với vật B cho đến khi T và B có giá trị nhiệt độ cân bằng, ta cũng nhận được nhiệt độ chung là X. Bây giờ cho vật A và vật B tiếp xúc trực tiếp với nhau và cũng dùng nhiệt nghiệm T để đo nhiệt độ của hệ vật (A + B). Nhiệt nghiệm T lúc này có chỉ giá trị X không ?



Hình 1.3.

a) Nhiệt nghiệm T và vật A ở trạng thái cân bằng nhiệt
b) Nhiệt nghiệm T và vật B ở trạng thái cân bằng nhiệt
c) Vật A và vật B ở trạng thái cân bằng nhiệt với nhau

Thực nghiệm đã chứng minh rằng, khi cho A và B tiếp xúc nhau rồi dùng nhiệt nghiệm đo cả hệ vật (A + B) nhiệt nghiệm cũng chỉ giá trị X. Ta nói rằng:

Vật A và vật B đã ở trạng thái cân bằng nhiệt với nhau.

Từ kết quả thí nghiệm trên có thể khái quát thành nguyên lý sau đây: "*Nếu các vật A và vật B cùng cân bằng nhiệt với vật thứ 3 thì chúng cân*

bằng nhiệt với nhau". Nguyên lý này được gọi là nguyên lý thứ 0. Đương nhiên khi hai vật cân bằng nhiệt với nhau thì chúng có cùng một nhiệt độ.

Nguyên lý thứ 0 được nêu lên năm 1930 (sau nguyên lý 1 và 2 của nhiệt động lực học), nhưng vì khái niệm về nhiệt độ là nền tảng của nguyên lý 1 và 2. Nguyên lý này đã thiết lập nên khái niệm nhiệt độ nên phải có bậc thấp hơn, vì vậy được đặt tên là nguyên lý thứ 0.

Từ nguyên lý thứ 0 có thể suy ra: Mỗi vật có một tính chất riêng gọi là nhiệt độ và khi 2 vật ở trạng thái cân bằng nhiệt với nhau thì chúng có cùng một nhiệt độ chung. Ngược lại, muốn biết 2 vật có cân bằng nhiệt với nhau hay không, ta không cần cho chúng tiếp xúc nhau mà chỉ cần đo nhiệt độ của chúng một cách độc lập. Nếu chúng có cùng nhiệt độ thì hai vật đó cũng ở trạng thái cân bằng nhiệt với nhau.

1.3. ĐO NHIỆT ĐỘ

Nguyên lý chung: Như phần trên đã xét ta thấy rằng, muốn đo nhiệt độ của một vật cần cho nhiệt nghiệm tiếp xúc trực tiếp với vật mà ta muốn đo nhiệt độ của nó, sau một thời gian (chờ cho nhiệt độ cân bằng), giá trị trên nhiệt nghiệm chính là nhiệt độ của vật. Nhưng nhiệt nghiệm không cho biết định lượng về nhiệt độ của vật, cho nên cần phải biến nhiệt nghiệm thành nhiệt kế. Vậy, nhiệt kế là dụng cụ dùng để xác định nhiệt độ. Nhưng muốn đo được nhiệt độ ta phải chế tạo nhiệt kế theo các thang nhiệt giai khác nhau.

Để xây dựng một thang nhiệt giai, đầu tiên ta chọn một điểm cố định (ví dụ như điểm đóng băng hay điểm sôi của nước) và gọi đó là điểm chuẩn.

Năm 1967 Hội nghị Quốc tế đã thoả thuận chọn điểm ba (điểm tam trùng) của nước làm điểm chuẩn cố định và gán cho giá trị là 273,16K.

Ký hiệu: $T_3 = 273,16K$ là nhiệt độ ở điểm tam trùng (ở nhiệt độ này các trạng thái cân bằng nhiệt của nước, nước đá và hơi nước cùng tồn tại).

1.3.1. Nhiệt kế khí có thể tích không đổi

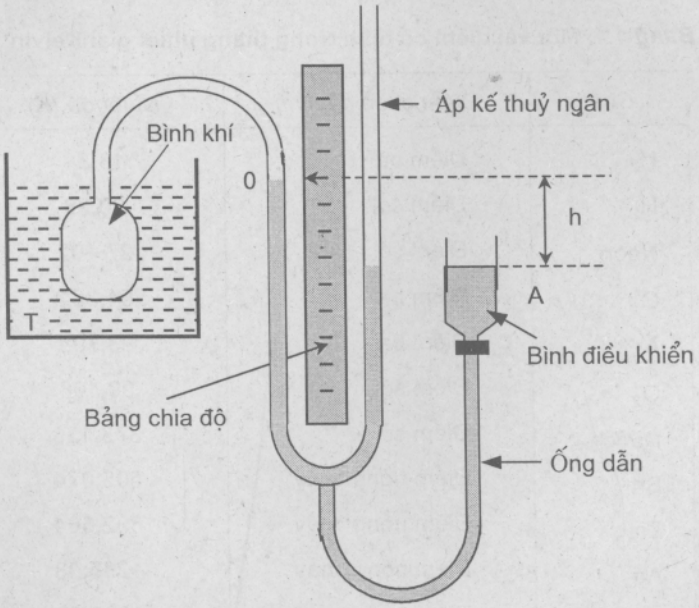
Người ta chọn nhiệt kế chuẩn dựa vào áp suất tác dụng lên một chất khí chứa trong bình có thể tích không đổi để chuẩn các nhiệt kế khác. Hình 1.4 mô tả một nhiệt kế khí có thể tích không đổi.

Nhiệt kế này bao gồm một bình thuỷ tinh chứa đầy khí, một ống dẫn nối với áp kế thuỷ ngân và bình điều khiển A. Các dụng cụ được nối với nhau như hình vẽ. Khi nâng bình A lên hay hạ xuống, mức thủy ngân ở

nhánh trái luôn chỉ số không, đảm bảo thể tích trong bình khí là không đổi. Nhiệt độ của vật muốn đo tiếp xúc với bình khí là T thì T tỷ lệ thuận với áp suất của bình khí khi thể tích V= const, nghĩa là T = C.p (với C là một hằng số) và tỷ lệ thuận với áp suất p theo hệ thức:

$$p = p_o + \rho gh \tag{1.1}$$

Ở đây p_o là áp suất khí quyển, ρ là khối lượng riêng của thuỷ ngân và h là độ chênh lệch mức thuỷ ngân trong hai nhánh của khí áp kế.



Hình 1.4. **Nhiệt kế khí có thể tích không đổi**

Khi đem bình khí nhúng vào điểm ba của nước ta có:

$$T_3 = Cp_3 \tag{1.2}$$

Với p_3 là áp suất bình khí ở tại điểm tam trùng của nước. Khi đó:

$$C = \frac{T_3}{p_3}$$

như vậy nhiệt độ của vật sẽ là:

$$T = T_3\left(\frac{p}{p_3}\right) = 273{,}16K\left(\frac{p}{p_3}\right) \tag{1.3}$$

Nếu giảm dần lượng khí (m) trong bình chứa, các giá trị đo được sẽ hội tụ tại một điểm duy nhất (bất kỳ là loại khí gì). Vì vậy, biểu thức nhiệt độ của vật muốn đo sẽ là:

$$T = 273{,}16K\left(\lim_{m\to 0}\frac{p}{p_3}\right) \qquad (1.4)$$

Khi giảm dần lượng khí trong bình chứa đến 0 ta có thể ngoại suy được tỷ số p/p_3 trong phương trình (1.4). Các giá trị nhiệt độ xác định như vậy gọi là nhiệt độ của khí lý tưởng.

Một số nhiệt độ sơ cấp cố định trong thang nhiệt giai quốc tế được thống kê trong bảng sau đây:

Bảng 1.1. **Một vài điểm cố định trong thang nhiệt giai Kelvin**

Chất	*Điểm chọn cố định*	*Nhiệt độ (K)*
H_2	Điểm ba	13,81
H_2	Điểm sôi	20,28
Neon	Điểm sôi	27,102
O_2	Điểm ba	54,361
Ar	Điểm ba	83,798
O_2	Điểm sôi	90,108
Nước	Điểm sôi	373,125
Sn	Điểm nóng chảy	505,074
Zn	Điểm nóng chảy	692,664
Ag	Điểm nóng chảy	1235,08
Au	Điểm nóng chảy	1337,58

1.3.2. Nhiệt giai quốc tế, nhiệt giai Celsi và nhiệt giai Fahrenheit

Người ta lấy thang nhiệt giai Kelvin (K) làm nhiệt giai quốc tế sử dụng trong khoa học cơ bản. Trong thang nhiệt giai này, người ta quy định điểm tam trùng của nước là 273,16K và 0K là nhiệt độ không tuyệt đối. Tuy nhiên, một số nước trên thế giới còn sử dụng các loại nhiệt giai Celsi (^oC), Fahrenheit (^oF) và Rankine (^oR).

Thông thường nhiệt giai Celsi (còn gọi là nhiệt giai bách phân) lấy nhiệt độ của nước đá đang tan là 0^oC và điểm sôi của nước là 100^oC ở áp suất chuẩn. Chia khoảng cách trên nhiệt kế từ 0^oC đến 100^oC thành 100 phần bằng nhau, mỗi phần gọi là 1^oC. Như vậy, nếu T_C là nhiệt độ trong thang nhiệt giai Celsi và T là nhiệt độ trong thang nhiệt giai Kelvin thì:

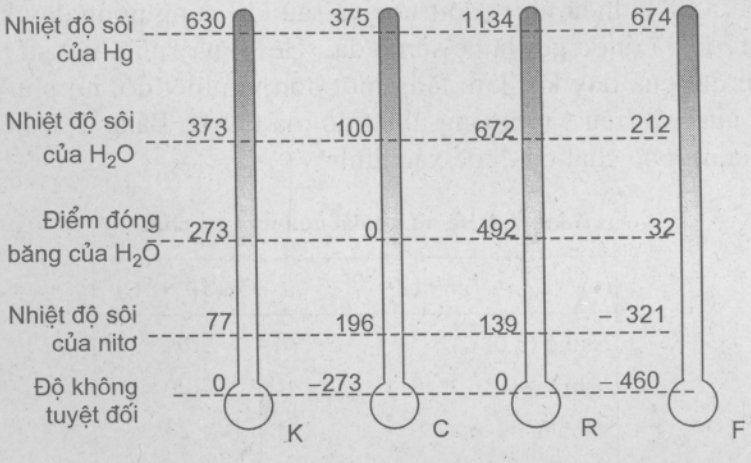
$$T_C = T - 273{,}16K \text{ hoặc } T(K) = T_C + 273{,}16 \qquad (1.5)$$

(Bởi vì ứng với 0^oC thì trong thang nhiệt giai Kelvin là 273,16K)

Nhiệt giai Fahrenheit được dùng ở Anh, Mỹ và một vài nước khác. Trong thang nhiệt giai Fahrenheit, ứng với nhiệt độ nước đá đang tan (0^oC) là 32^oF và nhiệt độ sôi của nước là (100^oC) là 212^oF. Vì vậy:

$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32^0 \qquad (1.6)$$

Ở đây T_F là nhiệt độ trong thang nhiệt giai Fahrenheit. Thang nhiệt giai Rankine (^oR) có điểm không trùng với thang nhiệt giai Kelvin và điểm đóng băng của nước là 492^oR (hình 1.5).



Hình 1.5. **So sánh các nhiệt giai Kelvin (K), Celsi (^oC), Fahrenheit (^oF) và Rankine (^oR)**

Bảng 1.2 cho biết một số nhiệt độ được xác định trong các thang nhiệt giai Celsi (bách phân) và nhiệt giai Fahrenheit.

Bảng 1.2. **Một số điểm tính theo thang nhiệt giai Celsi và Fahrenheit**

Nhiệt độ	*°C*	*°F*
Điểm sôi của nước	100	212
Thân nhiệt bình thường	37,0	98,6
Mức độ dễ chịu	20	68
Điểm đóng băng của nước	0	32
Số không của nhiệt giai Farenheit	≈ –18	0
Điểm hai nhiệt giai trùng nhau	–40	–40

Hình 1.5 là sự so sánh giữa các thang nhiệt giai Kelvin, Celsi và Fahrenheit với thang nhiệt giai Kelvin.

1.4. SỰ DÃN NỞ VÌ NHIỆT

1.4.1. Sự dãn nở dài

Giả sử một dây kim loại có chiều dài L và nhiệt độ T, thực nghiệm xác nhận rằng nếu làm tăng nhiệt độ của dây lên ΔT, thì chiều dài của dây sẽ tăng là ΔL và độ dài ΔL phụ thuộc vào T theo hệ thức sau:

$$\Delta L = \alpha.L.\Delta T\ ;\ \alpha = \frac{\Delta L}{L}.\frac{1}{\Delta T} \qquad (1.7)$$

Ở đây: ΔT là hiệu nhiệt độ trước và sau khi nung nóng dây kim loại, α là hệ số tỷ lệ và được gọi là hệ số nở dài. Hệ số này cho biết sự thay đổi tỷ đối chiều dài của dây khi làm tăng một đơn vị nhiệt độ, nó phụ thuộc vào bản chất của vật liệu và khoảng nhiệt độ mà ta xét. Bảng 1.3, liệt kê hệ số nở dài của một số chất đã được xác định.

Bảng 1.3. **Hệ số nở dài của một số chất**

Tên chất	*$\alpha(10^{-6}/°C)$*
Băng (ở 0 °C)	51
Chì	29
Nhôm	23
Đồng thau	19
Đồng đỏ	17
Thép	11
Thuỷ tinh thường	9
Thuỷ tinh Pyrex	3,2
Hợp kim inva (b)	0,7
Thạch anh nóng chảy	0,5

1.4.2. Sự dãn nở khối

Khi một vật rắn được nung nóng thì kích thước cả ba chiều đều tăng dẫn đến thể tích tăng lên. Điều này đặc biệt có ý nghĩa với chất lỏng và chất rắn.

Nếu thể tích của vật trước khi nung nóng là V, khi tăng nhiệt độ của vật một lượng ΔT thì thể tích của vật tăng ΔV. Độ tăng thể tích này được tính như sau:

$$\Delta V = \beta V.\Delta T ; \quad \beta = \frac{\Delta V}{V}.\frac{1}{\Delta T} \qquad (1.8)$$

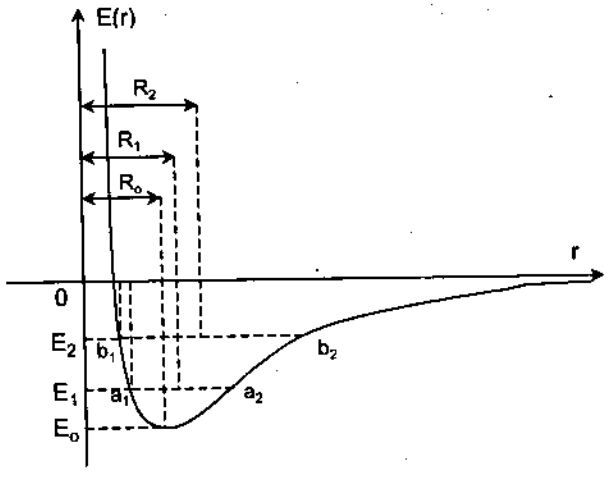
Trong đó β là hệ số tỷ lệ được gọi là hệ số dãn nở khối (của chất rắn hoặc chất lỏng).

Với chất rắn vô định hình, đẳng hướng thì: $\beta = 3\alpha$.

1.4.3. Giải thích sự dãn nở vì nhiệt

Có thể giải thích sự dãn nở vì nhiệt bằng mô hình cấu tạo phân tử của vật chất. Xuất phát từ cấu trúc phân tử của vật chất, đó là mọi vật đều được cấu thành từ các nguyên tử và phân tử.

Xét cấu trúc các phân tử chất rắn, hầu hết các chất rắn đều tạo thành từ tinh thể. Các tinh thể bao gồm các nguyên tử hoặc ion được gắn kết với nhau bởi các mạng tinh thể. Các nguyên tử hoặc ion chiếm các vị trí xác định, tuần hoàn trong không gian. Giữa các phân tử (nguyên tử hoặc ion) có lực liên kết phân tử và nguyên tử. Thế năng tương tác giữa chúng phụ thuộc vào khoảng cách và tạo thành hố thế năng có dạng parabol không đối xứng như mô tả trong hình 1.6.



Hình 1.6. **Thế năng tương tác giữa các phân tử**

Bình thường, các nguyên tử dao động quanh vị trí cân bằng có năng lượng thấp nhất (E_o) trong hố thế năng, ứng với khoảng cách trung bình giữa hai nguyên tử là R_o. Khi nhiệt độ tăng, các nguyên tử có thêm năng lượng (E_1) nên dao động của chúng mạnh hơn, ứng với khoảng dao động a_1a_2 quanh vị trí cân bằng và khoảng cách giữa 2 nguyên tử lúc này là R_1. Ta có $R_1 > R_o$, điều này dẫn đến làm cho kích thước của vật tăng lên, nghĩa là nó đã bị dãn nở khi nhiệt độ tăng. Tương tự như vậy, khi tăng thêm nhiệt độ năng lượng tiếp tục tăng lên, khoảng dao động của các nguyên tử lớn hơn (như b_1b_2). Khi đó khoảng cách giữa các nguyên tử là R_2 ($> R_1$). Như vậy, kích thước vật rắn tiếp tục tăng lên do khoảng cách giữa các nguyên tử tăng. Kết quả của sự dãn nở khoảng cách giữa các nguyên tử (hoặc ion) do tăng nhiệt độ đã dẫn đến sự dãn nở vì nhiệt của các vật rắn.

1.4.4. Những ứng dụng về dãn nở nhiệt

Sự dãn nở nhiệt động đóng vai trò cực kỳ quan trọng trong đời sống và trong kỹ thuật.

Trong xây dựng, để tránh sự phá hỏng do dãn nở nhiệt (cả dãn nở dài và dãn nở khối) khi làm các dụng cụ hoặc xây dựng công trình cần phải trừ 1 khe gọi là khe dãn nở (như xây nhà, làm các đồ gỗ v.v...).

Khi xây dựng cầu, người ta phải trừ các khe dãn nở trên lòng đường. Đặc biệt khi đặt ống trong các nhà máy lọc dầu người ta phải chừa một vị trí gọi là "mắt dãn nở", để khi nhiệt độ tăng các ống không bị cong hoặc gãy.

Khi xây dựng các đường ray cho tàu hoả, người ta cũng phải đặt các thanh ray cách nhau một khe dãn nở để chống sự dãn nở của các thanh ray khi tàu chạy hoặc thời tiết thay đổi.

Trong y học, các vật liệu hàn răng cũng cần phải tính đến độ dãn nở của men răng khi ăn các đồ nóng lạnh khác nhau.

Trong công nghiệp chế tạo và sản xuất máy bay, người ta phải tán các đinh rivê để hãm. Trước khi tán, các đinh rivê được làm lạnh, sau đó nó "dãn nở" sẽ làm chặt vị trí đó.

Ở các nhịp cầu người ta cũng tán đinh "rivê". Nhưng trước khi tán phải nung nóng làm đinh nở ra, sau khi tán đinh sẽ co lại để đảm bảo độ "dãn nở" của cầu khi nhiệt độ thay đổi.

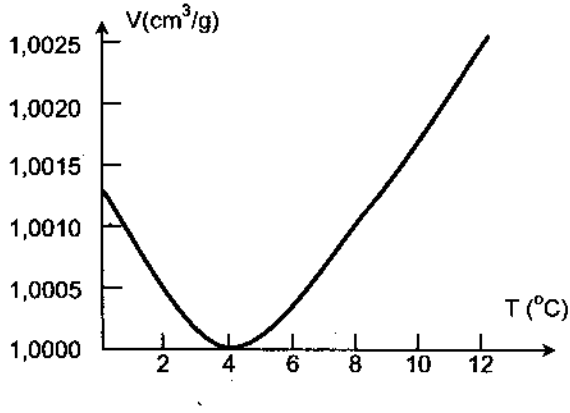
Các loại nhiệt kế đều dựa trên sự dãn nở của chất lỏng như thuỷ ngân, rượu màu...Các loại nhiệt kế điện trở platin, cacbon, gecmani... cũng dựa trên sự thay đổi điện trở của chúng theo nhiệt độ.

Sự dãn nở nhiệt của những vật rắn có thể là rất nhỏ nhưng chúng lại gây nên những lực vô cùng lớn (có thể phá huỷ đồ vật, cũng có thể lợi dụng những lực đó cho đời sống và kỹ thuật). Ví dụ: Các "lưỡng kim" có thể dùng "sự dãn nở nhiệt" giống như lò xo để khống chế nhiệt độ (trong bàn là, tủ lạnh, điều hoà nhiệt độ...).

1.4.5. Sự nở vì nhiệt của chất lỏng

Nước (H_2O) không tuân theo các quy luật dãn nở ở trên mà tuân theo định luật riêng. Hình 1.7 mô tả thể tích riêng của nước là hàm của nhiệt độ. Chúng ta nhận thấy, tại 4^oC thể tích riêng của H_2O có giá trị bé nhất. Nghĩa là khối lượng riêng sẽ lớn nhất vì $\rho = \frac{m}{V}$ lớn nhất khi $V = V_{min}$. Do

vậy, ở nhiệt độ 4°C nước có khối lượng riêng lớn bị chìm xuống dưới và mặt hồ ao đóng băng ở phía trên. Khi đóng băng thể tích nước tăng lên. Nghĩa là, đối với nước ở nhiệt độ T < 4°C thể tích của nó không co lại mà nở ra. Khi mặt hồ ao bị đóng băng nó tạo thành lớp cách nhiệt với môi trường không khí nên ở dưới lớp băng vẫn là nước.



Hình 1.7. **Thể tích riêng của nước là hàm của nhiệt độ**

A - MỘT SỐ VÍ DỤ MINH HOẠ

1. Mỗi thanh ray bằng thép dài 12,0m. Hỏi: Khi đặt thanh ray ở nhiệt độ 0°C thì khe hở giữa hai thanh ray là bao nhiêu để khi nhiệt độ nóng lên 42°C chúng khít vào nhau ?

   Bài giải: Lấy hệ số nở dài của sắt (thép) là $\alpha = 11.10^{-6}/\,^{\circ}C$, ta có:

   $$\Delta L = \alpha.L.\Delta T = 12,0m.11.10^{-6}/\,^{\circ}C.42^{\circ}C = 5,5.10^{-3}m = 5,5mm.$$

2. Ở nhiệt độ 830°C một dây thép có độ dài 130cm, đường kính 1,1mm. Dây sẽ co lại bao nhiêu nếu để tự do khi lạnh đến 20°C ?

   Bài giải:

   $$\Delta L = \alpha.L.\Delta T = 1,3m.11.10^{-6}/\,^{\circ}C.(830^{\circ}C - 20^{\circ}C)$$
   $$= 1,16.10^{-2}m = 1,16cm.$$

3. Một tàu chở 9785 galông dầu diesel đến nơi giao hàng có nhiệt độ thấp hơn nơi xuất phát là 41°F, biết hệ số dãn nở khối của dầu diesel là $9,5.10^{-4}/\,^{\circ}C$, và hệ số nở dài của thùng chứa dầu là $11.10^{-6}/\,^{\circ}C$. Tính số dầu diesel cần phải giao ?

   Bài giải: Độ dãn nở thể tích của dầu tại nơi đi so với nơi đến là:

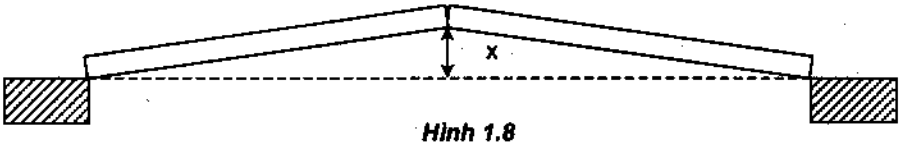
   $$\Delta V = \beta.V.\Delta T = 9785\ gal.9,5.10^{-4}/\,^{\circ}C.41^{\circ}F.\frac{5^{\circ}C}{9^{\circ}F} = 212\ gal.$$

   Số dầu cần phải giao là:

   $$V^{*} = V - \Delta V = 9785\ gal - 212\ gal = 9573\ gal.$$

B - BÀI TẬP

1. Một thanh thép dài 20cm ở nhiệt độ 30°C. Thanh thép đó dài bao nhiêu ở nhiệt độ 50°C ?
2. Một thanh nhôm dài 33m ở một nhiệt độ xác định. Nếu nhiệt độ tăng thêm 15°C, thanh nhôm sẽ dài bao nhiêu ?
3. Một tấm kính có kích thước 20 × 30cm tại nhiệt độ 10°C. Diện tích của nó tăng lên bao nhiêu khi nhiệt độ là 40°C ?
4. Một khối lập phương bằng đồng cạnh 30cm được nung nóng từ 20°C đến 75°C, diện tích bề mặt của nó tăng lên bao nhiêu ?
5. Tính độ biến đổi thể tích của một hình cầu bằng nhôm có bán kính 10cm khi được nung nóng từ 0°C đến 100°C ?
6. Thể tích của một hình lập phương cạnh 5cm tăng lên bao nhiêu khi nó được nung nóng từ 10°C đến 60°C ?
6. Một thanh thép có đường kính là 3cm và một vòng đồng có đường kính trong là 2,992cm ở 25°C. Hỏi ở nhiệt độ chung nào vòng có thể trượt khít trên thanh.
7. Một thanh kim loại dài 3,77m, có hệ số nở dài là $25.10^{-6}/\,°C$. Khi tăng nhiệt độ thêm 32°C nó bị cong lên và nứt ra như hình 1.8. Tính độ nhô lên của vết nứt (x) ?



Hình 1.8

8. Một ống thuỷ tinh thẳng đứng dài 1,28 m chứa chất lỏng tới một nửa ở nhiệt độ 20°C. Chiều cao của cột chất lỏng thay đổi bao nhiêu khi ống bị nung nóng đến 30°C.

   Biết $\alpha_{thuỷ\ tinh} = 1{,}0.10^{-5}/\,°C$ và $\beta_{lỏng} = 4{,}0.10^{-5}/\,°C$.
9. Một khối lập phương bằng nhôm cạnh 20,0cm nổi trên thuỷ ngân. Khối nhôm này chìm xuống bao nhiêu khi tăng nhiệt độ từ 270K đến 320 K (biết $\beta_{thuỷ\ ngân} = 1{,}8.10^{-4}/\,°C$).

TÓM TẮT CHƯƠNG 1

1. Nhiệt độ – Đo nhiệt độ – Nguyên lý số không

Nhiệt độ liên quan đến cảm giác nóng lạnh, nó là một đại lượng vĩ mô. Muốn đo nhiệt độ cần phải dùng nhiệt kế. Cơ sở để chế tạo nhiệt kế dựa trên những điểm cố định của một chất nào đó gọi là điểm chuẩn (như điểm tam trùng của nước), sau đó xác định các thang nhiệt giai biến thiên theo nhiệt độ.

2. Nguyên lý số không của nhiệt động lực học

Khi nhiệt kế tiếp xúc với một vật chúng đều tiến tới cân bằng nhiệt. Như vậy, số đo của nhiệt kế chính là nhiệt độ của vật cần đo. Tổng quát: Nếu hai vật A và B cân bằng nhiệt với một vật thứ ba thì chúng cân bằng nhiệt với nhau.

Các vật cân bằng nhiệt với nhau có cùng một nhiệt độ.

3. Các thang nhiệt giai

Thanh nhiệt giai quốc tế là nhiệt giai Kelvin (K) với quy định lấy điểm tam trùng của nước là 273,16K và 0K làm nhiệt độ tuyệt đối. Các nhiệt độ khác được xác định bằng nhiệt kế khí có thể tích không đổi với định nghĩa nhiệt độ của khí lý tưởng $T = 273{,}16K\left(\lim_{m\to 0}\frac{p}{p_3}\right)$

Các thang nhiệt giai Celsi và Fahrenheit cũng được sử dụng ở nhiều nước với sự liên quan đến thang nhiệt giai Kelvin:

$$T(K) = T_C + 273{,}16$$

$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32 \quad (°F)$$

4. Sự dãn nở vì nhiệt và giải thích

Mọi vật đều thay đổi kích thước khi nhiệt độ của nó thay đổi. Một vật dãn nở dài được tính bằng công thức $\Delta L = \alpha L \Delta T$ và một vật dãn nở khối là $\Delta V = \beta . V . \Delta T$, dựa vào cấu tạo phân tử của vật chất có thể giải thích được sự dãn nở vì nhiệt của vật rắn đó là bắt nguồn từ sự dãn nở khoảng cách giữa các nguyên tử và các phân tử.

Sự dãn nở vì nhiệt được ứng dụng rất nhiều trong đời sống và trong khoa học kỹ thuật.

Nước có sự dãn nở đặc biệt đó là T < 4°C hoặc T > 4°C đều nở ra. Tại T = 4°C khối lượng riêng của nước là lớn nhất. Các tính chất này của nước đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong sự tồn tại của các sinh vật.

CHƯƠNG 2

NHIỆT LƯỢNG VÀ NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

2.1. NHIỆT LƯỢNG

2.1.1. Các khái niệm cơ bản

Trong nghiên cứu nhiệt động lực học ta dùng hai phương pháp. Phương pháp thứ nhất được gọi là phương pháp thống kê, dựa trên cơ sở là các hàm phân bố. Đây là các hàm chỉ phụ thuộc vào năng lượng. Do vậy có thể dựa vào quá trình chuyển hoá năng lượng trong các hệ gồm nhiều phân tử để tìm ra các quy luật xảy ra trong hệ đó. Phương pháp nghiên cứu này không nhất thiết phải biết mô hình của hiện tượng vật lý, cho nên có thể áp dụng cho nhiều đối tượng khác nhau như chất khí, chất lỏng v.v... Phương pháp này được gọi là phương pháp nhiệt động lực học. Như vậy, nhiệt động lực học là môn học chuyên nghiên cứu mối liên hệ giữa các dạng năng lượng khác với nhiệt lượng và công cơ học cùng với sự chuyển hoá từ dạng năng lượng này sang dạng năng lượng khác. Nó dựa trên nguyên lý thứ I và nguyên lý thứ II. Nguyên lý I cho biết sự tương đương giữa các dạng năng lượng, nhưng không cho biết sự khác nhau giữa các dạng năng lượng đó. Còn nguyên lý thứ II cho biết tỷ lệ nhiệt lượng có thể biến thành công cơ học trong những điều kiện cụ thể. Nó cho biết chiều diễn biến của các quá trình tự nhiên. Các quy luật này áp dụng cho các hệ nhiệt động được cấu tạo gồm nhiều phân tử.

Có thể khái niệm về hệ nhiệt động như sau:

Một tập hợp các vật được xác định hoàn toàn bởi một số thông số vĩ mô, độc lập với nhau, được gọi là hệ nhiệt động. Một khoảng không gian nào đó chứa đầy vật chất có thể coi là một hệ nhiệt động.

Một hệ nhiệt động gọi là đồng nhất nếu mọi tính chất vật lý của các phần tử nguyên tố là như nhau. Nếu ngược lại, gọi là một hệ không đồng nhất.

Hệ nhiệt động cô lập là một hệ không trao đổi chất hay năng lượng với môi trường bên ngoài.

Người ta sử dụng các đại lượng vật lý đặc trưng hoặc thông số trạng thái để mô tả các trạng thái khác nhau của một hệ nhiệt động, gọi là các thông số trạng thái (hoặc thông số nhiệt động). Các thông số trạng thái gồm thông số trạng thái trong và thông số trạng thái ngoài. Thông số trạng thái trong là các đại lượng vật lý được xác định bằng tập hợp chuyển động và sự phân bố trong không gian của các phần tử cấu tạo nên hệ như mật độ, năng lượng, áp suất, nhiệt độ, thành phần của hệ v.v... Mỗi trạng thái nhiệt động học đều được đặc trưng bởi một vài thông số nhiệt động. Thông số trạng thái ngoài là các đại lượng vật lý được xác định bằng vị trí của các vật không tham gia vào hệ (ví dụ như ngoại lực).

2.1.2. Nội năng của một hệ nhiệt động

Khái niệm quan trọng nhất trong nhiệt động lực học là nội năng.

Vật chất luôn vận động và năng lượng của hệ là một đại lượng xác định mức độ vận động của vật chất ở trong hệ. Ở mỗi trạng thái, hệ có một năng lượng xác định. Khi trạng thái thay đổi thì năng lượng của hệ cũng thay đổi theo. Như vậy năng lượng chỉ phụ thuộc vào trạng thái của hệ. Ta nói rằng, năng lượng là một hàm trạng thái. Tất cả các dạng năng lượng chứa trong một hệ cô lập được gọi là nội năng của hệ. Như vậy, động năng chuyển động tập thể của hệ hoặc thế năng tương tác của hệ với bên ngoài không phải là nội năng của một hệ cô lập. Còn động năng chuyển động nhiệt, thế năng tương tác giữa các phân tử, năng lượng nguyên tử và hạt nhân v.v... là những thành phần của nội năng.

2.1.3. Nhiệt và công

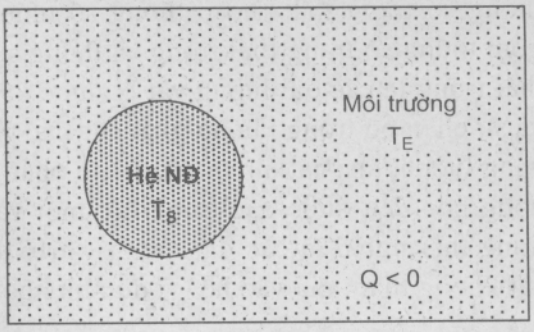
Nhiệt (hoặc nhiệt lượng) và công là hai khái niệm quan trọng trong nhiệt động lực học. Khi các hệ tương tác nhau chúng trao đổi năng lượng cho nhau thông qua hai dạng công và nhiệt.

a) Khái niệm về nhiệt lượng

Hãy xét một ví dụ: Một vật bất kỳ nóng hơn hay lạnh hơn nhiệt độ phòng khi đặt nó ở môi trường nhiệt độ phòng. Sau một thời gian vật đó sẽ có nhiệt độ bằng với nhiệt độ phòng.

Giả thiết rằng, một hệ nhiệt động có nhiệt độ T_S nằm trong môi trường có nhiệt độ T_E. Nếu $T_S \neq T_E$ (ví dụ $T_S > T_E$ hoặc $T_S < T_E$) thì T_S và T_E phải thay đổi cho đến khi cả hệ và môi trường có một nhiệt độ chung. Nghĩa là,

hệ và môi trường phải có sự trao đổi năng lượng thông qua sự truyền nhiệt lượng (Q) cho đến khi có sự cân bằng về nhiệt độ. Giá trị của Q có thể là dương, âm hoặc bằng không. Nếu $Q > 0$ ta nói rằng, hệ nhiệt động nhận nhiệt từ môi trường (hoặc hệ thu nhiệt). Nếu $Q < 0$ hệ nhả nhiệt cho môi trường (hoặc hệ toả nhiệt) và $Q = 0$ khi $T_S = T_E$ (nghĩa là nhiệt độ hệ = nhiệt độ môi trường), trong trường hợp này hệ và môi trường không có sự trao đổi nhiệt lượng.



Hình 2.1. **Nhiệt lượng trao đổi giữa hệ và môi trường**

Sự truyền năng lượng giữa hệ và môi trường được trao đổi trực tiếp giữa các phân tử chuyển động hỗn loạn của những vật tương tác nhau làm cho nội năng của hệ thay đổi, dạng năng lượng này được gọi là nhiệt hay nhiệt lượng.

Như vậy có thể cho rằng: Nhiệt lượng là năng lượng trao đổi giữa hệ nhiệt động và môi trường khi có sự chênh lệch nhiệt độ.

b) Khái niệm về công

Ngoài sự trao đổi năng lượng bằng nhiệt lượng, giữa hệ và môi trường còn một dạng trao đổi năng lượng làm tăng mức độ chuyển động có trật tự của vật. Dạng năng lượng này gọi là công (A). Công này liên quan đến lực tác dụng lên hệ làm hệ chuyển dời một khoảng nào đó. Giá trị của công A cũng có thể là dương, âm hoặc bằng không:

$A > 0$ khi hệ thực hiện công (hoặc hệ sinh công).

$A < 0$ khi tốn công cho hệ (hoặc hệ nhận công).

$A = 0$ khi không có lực tác dụng (hoặc hệ không sinh công).

Như vậy, công và nhiệt đều là những đại lượng đo mức năng lượng trao đổi giữa các hệ nhiệt động hoặc giữa hệ và môi trường. Sự khác nhau sâu sắc giữa hai đại lượng này là: Công liên quan đến sự chuyển động có trật tự, còn nhiệt lượng (nhiệt) liên quan đến sự chuyển động hỗn loạn của các phần tử của một hệ nhiệt động. Hai đại lượng này liên quan chặt chẽ với nhau và có thể chuyển hoá cho nhau.

Công và nhiệt mô tả quá trình trao đổi năng lượng giữa các hệ nhiệt động nhưng không mô tả năng lượng nội tại tích trữ trong hệ nhiệt động đó

bởi vì chúng không phải là tính chất nội tại của hệ. Chúng chỉ có nghĩa khi mô tả quá trình chuyển hoá (hoặc trao đổi) năng lượng của hệ.

Ví dụ: Nếu nói nhiệt lượng truyền từ một hệ nhiệt động ra môi trường là 20J thì có nghĩa; nhưng nếu nói: hệ chứa 200J (nhiệt lượng hoặc công) là vô nghĩa.

Công và nhiệt chỉ xuất hiện trong quá trình biến đổi trạng thái của hệ, nghĩa là công và nhiệt không phải là hàm trạng thái mà là những hàm của quá trình.

Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học cho biết mối liên hệ giữa các đại lượng: nhiệt, công và nội năng.

2.1.4. Đơn vị đo nhiệt lượng

Ban đầu người ta đo nhiệt lượng bằng calo và định nghĩa: "calo là nhiệt lượng cần thiết để làm tăng nhiệt độ của 1gam H_2O từ 14,5 ^oC lên 15,5 ^oC".

Năm 1948, thế giới công nhận nhiệt lượng và công là đồng nhất và là năng lượng trao đổi nên phải có cùng đơn vị, đó là Jun trong hệ SI.

1 calo = 4,186 J;

1 J = 0,24 calo

2.2. NHIỆT DUNG VÀ NHIỆT CHUYỂN TRẠNG THÁI

2.2.1. Nhiệt dung

Khi vật nhận nhiệt lượng thì nhiệt độ của nó thay đổi. Khi nhận cùng một nhiệt lượng thì các vật khác nhau có khả năng thay đổi nhiệt độ khác nhau. Như vậy nhiệt lượng mà hệ nhận được có quan hệ với sự thay đổi nhiệt độ của nó. Nếu gọi nhiệt lượng mà hệ nhận được là ΔQ, nhiệt lượng này làm cho vật có khối lượng m thay đổi nhiệt độ là ΔT thì có thể định nghĩa nhiệt dung như sau:

Nhiệt dung là một đại lượng vật lý đo bằng nhiệt lượng cung cấp cho một hệ trong một quá trình biến đổi nào đó để nhiệt độ của hệ tăng lên một độ.

Vậy nhiệt dung của một chất có khối lượng m bất kỳ sẽ là:

$$C = \frac{\Delta Q}{m\Delta T} \qquad (2.1)$$

Nếu hệ là một đơn vị khối lượng (m = 1) thì $C = \frac{Q}{T_f - T_i}$ được gọi là nhiệt dung riêng C. Còn nếu hệ là một mol của chất khí thì nhiệt dung riêng gọi là nhiệt dung phân tử (1mol = $6{,}02.10^{23}$ đơn vị cơ bản của một chất).

Nhiệt dung của một hệ trong một quá trình biến đổi phụ thuộc vào quá trình và chiều diễn biến của quá trình đó. Vì vậy nhiệt dung có thể thay đổi từ $(-\infty)$ đến $(+\infty)$. Với các quá trình khác nhau nhiệt dung của một chất được xác định như sau. Ví dụ:

Quá trình đẳng nhiệt (T = const) tức là $\Delta T = 0$ thì nhiệt dung $C = \infty$.

Quá trình đoạn nhiệt ($\Delta Q = 0$); $\frac{\partial Q}{\partial T} = 0$ thì nhiệt dung C = 0.

Quá trình đẳng áp (p = const) khi đó nhiệt dung $C = C_p$ (gọi là nhiệt dung đẳng áp) có giá trị xác định.

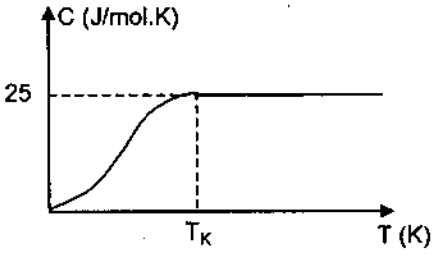
Quá trình đẳng tích (V = const) khi đó nhiệt dung $C = C_V$ (gọi là nhiệt dung đẳng tích) có giá trị xác định.

Nhiệt dung của một số chất được thống kê trong bảng 2.1.

***Bảng 2.1.* Nhiệt dung của một số kim loại và vật rắn**

Tên chất	*Nhiệt dung riêng*		*Nhiệt dung mol*
	Cal/g°C	*J/kgK*	*J/mol.K*
Chất rắn nguyên chất:			
Chì	0,0305	128	26,5
Bạc	0,0564	236	25,5
Đồng	0,0923	386	24,5
Nhôm	0,215	900	24,4
Các chất rắn khác:			
Đồng thau	0,092	380	
Thuỷ tinh	0,2	840	
Băng (–10 °C)	0,530	2220	
Chất lỏng:			
Thuỷ ngân	0,033	140	
Rượu etyl	0,58	2430	
Nước	1,00	4190	

Chú ý: Bảng 4 cho thấy nhiệt dung phân tử của các chất rắn nguyên chất gần như đều có cùng giá trị cỡ 25 J/mol.K. Các chất rắn này đều có khối lượng 1mol nghĩa là chúng cùng chứa một số các phân tử cơ bản. Ở nhiệt độ cao, các chất rắn này có cùng nhiệt dung phân tử. Điều đó cho thấy: Tất cả các loại nguyên tử đều hấp thụ nhiệt lượng theo cùng một cách.



***Hình 2.2.* Nhiệt dung phụ thuộc vào nhiệt độ**

Hình 2.2 là đồ thị nhiệt dung phụ thuộc vào nhiệt độ của vật. Nhận thấy tại nhiệt độ lớn hơn một nhiệt độ xác định $T > T_K$ nhiệt dung có giá trị là một hằng số. Ở vùng nhiệt độ $T < T_K$ nhiệt dung là một hàm biến thiên theo nhiệt độ.

2.2.2. Nhiệt chuyển trạng thái (nhiệt chuyển pha)

Thông thường khi nhận nhiệt lượng thì nhiệt độ của hệ tăng nhưng trong thực tế có khi hệ nhận nhiệt lượng nhưng nhiệt độ của hệ không tăng, vậy trong trường hợp này năng lượng nhiệt đi đâu ? Câu trả lời là: Năng lượng nhiệt sẽ làm thay đổi hoàn toàn trạng thái của hệ (ví dụ: Rắn thành lỏng, lỏng thành hơi v.v...). Các quá trình này được gọi là quá trình chuyển pha hoặc quá trình chuyển trạng thái. Vậy:

Nhiệt lượng cần thiết làm chuyển pha hoàn toàn 1 đơn vị khối lượng gọi là nhiệt chuyển pha riêng, gọi tắt là nhiệt chuyển pha hoặc nhiệt chuyển trạng thái. Nếu gọi Q là nhiệt lượng cần thiết làm chuyển pha hoàn toàn một khối lượng m chất nào đó thì:

$$Q = L.m \tag{2.2}$$

Trong đó: L là nhiệt chuyển pha riêng.

Nhiệt chuyển chuyển pha có tên gọi khác nhau tuỳ thuộc vào điều kiện cụ thể của quá trình chuyển pha. Nếu quá trình chuyển pha từ rắn sang lỏng thì nhiệt chuyển pha gọi là nhiệt nóng chảy. Nếu quá trình chuyển pha từ lỏng sang rắn thì nhiệt chuyển pha gọi là nhiệt kết tinh. Nếu quá trình chuyển pha từ lỏng biến thành hơi thì nhiệt chuyển pha gọi là nhiệt hoá hơi và nếu quá trình chuyển pha từ trạng thái hơi sang trạng thái lỏng thì nhiệt chuyển pha gọi là nhiệt ngưng tụ. Nhiệt chuyển pha của một số chất được thống kê trong bảng 2.2.

***Bảng* 2.2. Nhiệt chuyển pha của một số chất khí, lỏng, rắn**

Tên chất	*Sự nóng chảy*		*Sự sôi*	
	Điểm nóng chảy (K)	*Nhiệt nóng chảy (kJ/kg)*	*Điểm sôi (K)*	*Nhiệt hoá hơi (J/Kg)*
Hyđrô	14,0	58,0	20,3	455
Ôxy	54,8	13,9	90,2	213
Thuỷ ngân	234	11,4	630	296
Nước	273	333	373	2256
Chì	601	13,2	2017	858
Bạc	1235	105	2323	2336
Đồng	1356	207	2868	4730

BÀI TẬP VÍ DỤ

Một khối băng có m = 720g ở -10^oC làm tan thành nước, sau đó nâng nhiệt độ khối nước lên nhiệt độ 15^oC. Tính ?

a) Nhiệt lượng cần thiết cung cấp cho hệ.

b) Nếu cấp cho hệ nhiệt lượng là 210kJ thì nhiệt độ cuối của nước là bao nhiêu ? Trạng thái cuối của hệ như thế nào ?

Bài giải: a) Nhiệt lượng cung cấp tổng cộng để làm tan khối băng bao gồm:

Nhiệt lượng cung cấp để nâng nhiệt độ của khối băng từ -10^oC lên 0^oC (Q_1), sau đó nhiệt lượng cung cấp làm tan khối băng hoàn toàn ở 0^oC (Q_2), cuối cùng là nhiệt lượng cung cấp để nâng nhiệt độ của hệ từ 0^oC lên 15^oC (Q_3).

Nhiệt lượng làm chuyển pha hoàn toàn 720g băng từ -10^oC thành nước ở 0^oC là:

$$Q_1 = C_{băng} m(T_f - T_i)$$

Ở đây: $C_{băng} = 2220 J/kg.K$; $T_f = 0^oC$ và $T_i = -10^oC$

Vậy: $Q_1 = 2220\ J/kg.K \times 0{,}720kg(0^oC - (-10^oC)) = 15{,}984kJ$

Trong quá trình băng tan, nhiệt độ của hệ không đổi. Ở đây ta sử dụng phương trình nhiệt chuyển pha:

$$Q_2 = Lm = 330kJ/kg.0{,}720kg \approx 239{,}8kJ$$

Nhiệt lượng cần thiết để làm 720 g nước tăng từ 0^oC lên đến 15^oC là:

$$Q_3 = C_{nước} m(T_f - T_i) = 4190J/kg.K \times 0{,}720kg \times (15^oC - 0^oC) \approx 45{,}25kJ$$

Nhiệt lượng tổng cộng cung cấp cho hệ là:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = (15{,}98 + 239{,}8 + 45{,}25)kJ \approx 301kJ$$

b) So sánh nhiệt lượng đã cung cấp cho hệ là 210kJ với nhiệt lượng cần thiết cho hệ để làm tan miếng băng thành nước là $Q_1 = 15{,}98kJ$ thì nhiệt lượng còn lại là:

$$Q' = 210kJ - 15{,}98kJ \approx 194kJ$$

Giá trị Q' so với nhiệt chuyển pha $Q_2 = 239{,}8kJ$ ta thấy $Q' < Q_2$ nghĩa là nhiệt lượng này không đủ để làm khối băng tan hoàn toàn thành nước. Từ phương trình Q' = Lm ta có:

$$m = \frac{Q'}{L} = \frac{194kJ}{333kJ/kg} \approx 580g$$

Khối lượng băng còn lại là:

$$720 - 580 = 140 \text{ (g)}$$

Vậy: Với nhiệt lượng là 210kJ, lượng băng không tan hết. Trạng thái của hệ là hỗn hợp băng – nước và nhiệt độ của nó là 0 °C.

2.3. LIÊN HỆ GIỮA NHIỆT VÀ CÔNG

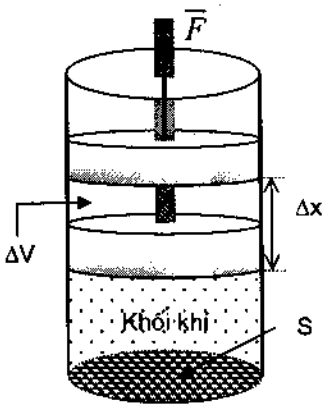
2.3.1. Công và sự thay đổi thể tích trong một quá trình

Xét hệ nhiệt động chứa 1mol khí lý tưởng ở trong một xilanh có pittông với tiết diện cắt ngang là S.

Trạng thái của hệ trong xilanh được xác định bằng các thông số nhiệt động (p, V, T).

Gọi trạng thái đầu của hệ đặc trưng bởi các thông số là V_i, p_i, T_i và trạng thái cuối của hệ là V_f, p_f, T_f.

Nếu F là lực của khối khí tác dụng lên pittông làm nó dịch chuyển một đoạn Δx (hình 2.3) thì công thực hiện được là:



Hình 2.3. **Khối khí tác dụng một lực đẩy pittông lên**

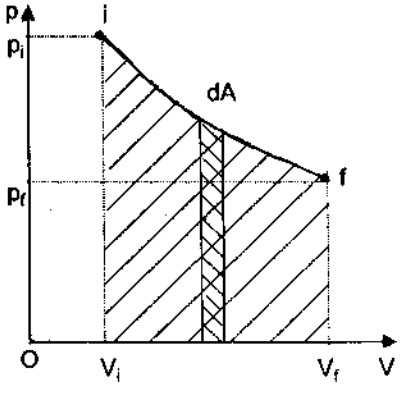
$$\Delta A = F.\Delta x = p.S.\Delta x$$

Ở đây $F = p.S$ mà $S.\Delta x = \Delta V$ đó là sự thay đổi thể tích dưới tác dụng của lực F.

Vậy: $$\Delta A = p.\Delta V$$

Công ΔA thực hiện được sẽ là dương nếu pittông nâng lên và sẽ là âm nếu pittông hạ xuống.

Giả thiết rằng lực tác dụng lên pittông làm cho sự thay đổi của ΔV vô cùng chậm, khi đó hệ luôn luôn gần đúng ở trạng thái cân bằng nhiệt động lực học. Nghĩa là pittông sẽ dịch chuyển vi phân ds (vô cùng nhỏ) và ta có thể coi: F là không đổi trong đoạn dịch chuyển vi phân đó. Vậy công vi phân dA chất khí thực hiện được trong quá trình dịch chuyển là:



Hình 2.4. **Công của một khối khí làm dịch chuyển pittông là diện tích dưới đường cong pV**

$$dA = F.ds = p.S.ds = p.dV \qquad (2.3)$$

Nếu công dA là dương thì khí đã thực hiện công lên pittông và nếu công dA là âm thì công đã được thực hiện lên khí, tương ứng với sự thay đổi thể tích của xilanh là $dA > 0$ khi thể tích tăng lên và $dA < 0$ khi thể tích giảm xuống. Áp suất có thể thay đổi theo thể tích, như vậy để đảm bảo chắc chắn áp suất không thay đổi ta phải thay đổi dV vô cùng nhỏ, nghĩa là lấy giới hạn của $dV \to 0$.

Khi đó tổng công thực hiện của hệ từ trạng thái đầu (i) đến trạng thái cuối (f) là:

$$A = \int_i^f dA = \int_{V_i}^{V_f} pdV \tag{2.4}$$

Nếu biểu diễn quá trình này trên giản đồ p – V như hình 2.4, nhận thấy rằng công A chính là diện tích dưới đường cong pV chạy từ i đến f.

Tuy nhiên có rất nhiều cách để đưa khối khí (hệ) từ trạng thái i đến trạng thái f. Nhưng giá trị tích phân trong phương trình (2.4) (là công do chất khí thực hiện) luôn luôn bằng diện tích dưới đường cong giữa i và f trong giản đồ p – V. Đương nhiên các dạng đường cong khác nhau sẽ cho những diện tích khác nhau mặc dù i và f không thay đổi. Như vậy công thực hiện được phụ thuộc vào đường đi từ i đến f. Nói cách khác: công do chất khí thực hiện khi đi từ i đến f là một hàm của quá trình.

Tương tự như vậy, nhiệt lượng Q (toả ra hay thu vào) trong các quá trình được tiến hành từ i đến f cũng khác nhau.

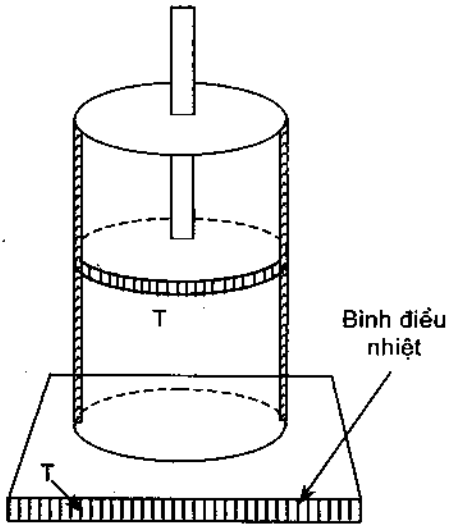
Vậy: Nhiệt lượng trao đổi trong quá trình biến từ trạng thái i đến trạng thái f cũng là hàm của quá trình nhiệt động.

2.3.2. Công và nhiệt trong quá trình đẳng nhiệt

Như trên đã trình bày, quá trình đẳng nhiệt là quá trình nhiệt động thực hiện từ trạng thái i đến trạng thái f với điều kiện nhiệt độ của hệ không thay đổi.

Để thực hiện một quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch, ta đặt ở đầu dưới của một xilanh chứa khí một bình điều nhiệt. Bình này luôn duy trì một nhiệt độ không đổi (hình 2.5). Khi đó ta dịch chuyển pittông làm thay đổi thể tích của hệ sao cho đủ chậm để khí trong xilanh vẫn giữ cân bằng nhiệt độ với bình điều nhiệt. Tiến hành cho hệ dịch chuyển từ trạng thái đầu (i) đến trạng thái cuối (f) dọc theo đường cong đẳng nhiệt trong giản đồ p – V.

Công thực hiện được trong quá trình này tính theo phương trình $A = \int_{V_i}^{V_f} p\,dV$ và là diện tích dưới đường cong đẳng nhiệt đó (hình 2.6).

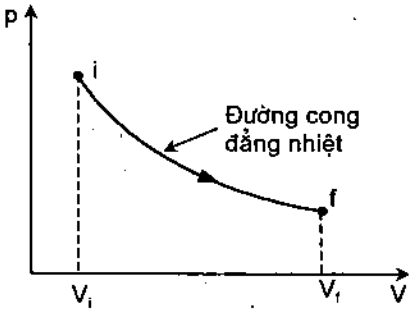


Hình 2.5. **Quá trình đẳng nhiệt**

Đối với chất khí lý tưởng mối liên hệ giữa áp suất và thể tích theo định luật khí lý tưởng là: $pV = nRT$ và $p = \frac{nRT}{V}$ và A tính theo phương trình 2.4 sẽ là:

$$A = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (2.5)$$

Trong quá trình đẳng nhiệt, nội năng của khí lý tưởng chỉ là động năng của các phân tử cấu tạo nên hệ, động năng này chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Nhưng ở đây nhiệt độ không đổi nên nội năng của hệ không thay đổi trong quá trình đẳng nhiệt. Nghĩa là $\Delta E = 0$, do đó về nguyên tắc, trong trường hợp này nhiệt lượng có thể biến hoàn toàn thành công.



Hình 2.6. **Công sinh ra trong quá trình đẳng nhiệt**

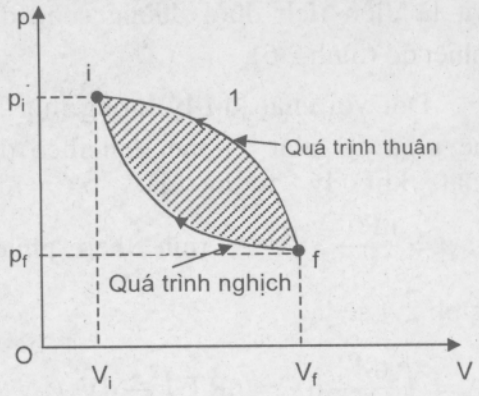
$$Q = A = nRT.\ln\frac{V_f}{V_i} \quad (2.6)$$

Phương trình này trong thực tế không đúng vì nhiệt lượng không thể biến hoàn toàn thành công. Ta sẽ giải thích vấn đề này ở chương sau.

2.3.3. Công và nhiệt trong một chu trình

Nếu đưa một hệ từ trạng thái đầu (i) đến trạng thái cuối (f) theo một quá trình nào đó, sau đó lại đưa hệ từ f trở về i ta đã thực hiện một chu trình kín. Ví dụ về một chu trình kín được biểu diễn trên giản đồ p – V như

hình 2.7. Nếu quy định quá trình thực hiện theo chiều kim đồng hồ là chiều thuận (1) thì ngược lại quá trình thực hiện ngược chiều kim đồng hồ là quá trình nghịch. Hai quá trình này hợp thành một chu trình thuận – nghịch. Trong chu trình này công thực hiện sẽ là tổng công thực hiện được trong chu trình thuận – nghịch.



Hình 2.7. **Chu trình nhiệt động**

Thật vậy, công thực hiện theo quá trình thuận:

$$A^1_{i\to f} = \int_{V_i}^{V_f} pdV$$

= diện tích $i1fV_fV_ii$

Công thực hiện theo quá trình nghịch:

$$A^2_{f\to i} = \int_{V_f}^{V_i} pdV$$

= diện tích $f2iV_iV_ff$.

Vì công của quá trình thuận theo quy ước sẽ là dương và công của quá trình nghịch sẽ là âm cho nên tổng công thực hiện trong cả chu trình sẽ là:

$$A = A^1_{i\to f} + (-A^2_{f\to i}) = \text{diện tích } (i1f2i) \text{ trên hình 2.7.}$$

(A = diện tích phần gạch chéo trên giản đồ p – V). Khi thực hiện chu trình, vì trạng thái đầu và trạng thái cuối trùng nhau nên nội năng của hệ không đổi ($\Delta E = 0$). Vì vậy nhiệt lượng tổng cộng khi hệ thực hiện chu trình là: $Q = A$. Từ hệ thức này có thể suy ra: nếu hệ sinh công ($A > 0$) thì nó phải nhận nhiệt ($Q > 0$), nếu hệ nhận công ($A < 0$) thì nó phải toả nhiệt ($Q < 0$). Về giá trị:

$$|Q| = |A|$$

Nghĩa là: hệ muốn sinh công nó phải nhận nhiệt lượng từ bên ngoài.

2.4. NGUYÊN LÝ I CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

2.4.1. Phát biểu của nguyên lý

Thực nghiệm chứng tỏ rằng: Nhiệt lượng cung cấp cho một hệ (Q) và công sinh ra (A) trong các quá trình khác nhau là khác nhau, các đại lượng này phụ thuộc vào bản chất của quá trình. Tuy nhiên hiệu của chúng luôn

là một hằng số với mọi quá trình khi chuyển từ (i) sang (f). Nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào cách chuyển trạng thái của các quá trình. Nghĩa là:

$$\Delta E = Q - A = \text{const} \tag{2.7}$$

Nhưng ΔE phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ nên đại lượng này là đặc trưng cho sự thay đổi tính chất nội tại nào đó của hệ. Người ta gọi đại lượng này là sự thay đổi nội năng của hệ. Vậy:

$$\Delta E = E_{cuối} - E_{đầu} = Q - A \tag{2.8}$$

Với $E_{đầu}$ và $E_{cuối}$ là năng lượng tương ứng ở trạng thái đầu và cuối của hệ.

Đây là biểu thức toán học của nguyên lý thứ I nhiệt động lực học. Nguyên lý này được phát biểu như sau: "*Nhiệt lượng cung cấp cho một hệ nhiệt động dùng để sinh công và thay đổi nội năng của hệ*".

Nếu hệ nhiệt động chỉ chịu một biến đổi vi phân thì biểu thức toán học của nguyên lý thứ I được viết như sau:

$$dE = dQ - dA. \tag{2.9}$$

Ở nguyên lý này, đại lượng quan trọng cần được xem xét là nội năng. Nếu hệ hấp thụ nhiệt thì nội năng của hệ tăng lên và nội năng của hệ giảm đi nếu hệ bị mất đi nhiệt lượng.

Cần chú ý rằng đối với một chu trình kín, trong quá trình thực hiện chu trình hệ không trao đổi năng lượng với môi trường. Vì trạng thái đầu và trạng thái cuối của chu trình trùng nhau nên sự biến đổi nội năng sẽ là:

$$\Delta E = \Delta E_i - \Delta E_f = 0 \tag{2.10}$$

Theo phương trình (2.8) ta có:

$$Q = A$$

Nếu $Q = 0$ thì $A = 0$ nghĩa là hệ không sinh công. Trong trường hợp này nguyên lý thứ I có thể phát biểu như sau: "*Hệ không thể sinh công mà không thay đổi nội năng hoặc nhận nhiệt lượng từ bên ngoài*".

Như trên đã trình bày, nếu $\Delta E = 0$ thì $Q = A$ nghĩa là về mặt lý thuyết nhiệt lượng có thể biến hoàn toàn thành công. Đương nhiên trong thực tế điều này không xảy ra. Nhưng nếu ta chế tạo được một loại động cơ hoạt động không cần trao đổi năng lượng mà vẫn sinh công thì động cơ đó được gọi là động cơ vĩnh cửu loại I. Như vậy nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học còn có thể phát biểu theo cách khác: "*Không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại I*".

Bản chất của nguyên lý I là: Định luật bảo toàn và chuyển hoá năng lượng áp dụng cho các quá trình nhiệt động. Nguyên lý này cho biết ở trạng thái cân bằng nhiệt, tính chất quan trọng của hệ là nội năng (E).

2.4.2. Áp dụng nguyên lý I cho một số trường hợp đặc biệt

2.4.2.1. Quá trình đoạn nhiệt

Đây là quá trình mà hệ được cách nhiệt với môi trường gần như lý tưởng nghĩa là hệ không trao đổi nhiệt với bên ngoài (Q = 0).

Vậy theo biểu thức của nguyên lý I: $\Delta E = Q - A = -A$ (2.11)

Nếu $A > 0$ ta nói rằng hệ thực hiện công (ví dụ quá trình dãn nở khí), khi đó $\Delta E < 0$, như vậy: nội năng của hệ giảm, ta nói rằng hệ sinh công.

Ngược lại: Khi thực hiện công trên hệ $A < 0$ thì $\Delta E > 0$ (ví dụ quá trình nén khí), khi đó nội năng của hệ tăng, ta nói rằng hệ nhận công.

Thực nghiệm đã chứng tỏ rằng, nội năng của hệ là hàm tỷ lệ thuận với nhiệt độ. Với chất khí thì nội năng E tăng khi T tăng và E giảm khi T giảm.

Quá trình đoạn nhiệt xảy ra trong các trường hợp:

a) Hệ cách nhiệt lý tưởng với môi trường: Tương tác giữa hệ và môi trường chỉ là thực hiện công.

b) Quá trình thực hiện nhanh tới mức hệ không kịp trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh (ví dụ quá trình nén – dãn khí trong động cơ hơi nước).

2.4.2.2. Quá trình đẳng tích

Đây là quá trình hệ nhiệt động thực hiện khi thể tích của nó không thay đổi (V= const). Trong trường hợp này hệ không sinh công và cũng không nhận công vì:

Theo phương trình $A = \int pdV = 0$

Từ nguyên lý I nhiệt động lực học ta có:

$$\Delta E = Q - A = Q \qquad (2.12)$$

Như vậy nếu hệ nhận thêm nhiệt lượng $Q > 0$ thì nội năng của hệ tăng ($\Delta E > 0$) và nhiệt độ của hệ cũng tăng lên, ngược lại nếu nhiệt lượng toả ra trong quá trình biến đổi của hệ ($Q < 0$) thì nội năng của hệ giảm ($\Delta E < 0$) và nhiệt độ cũng giảm.

2.4.2.3. Với một chu trình

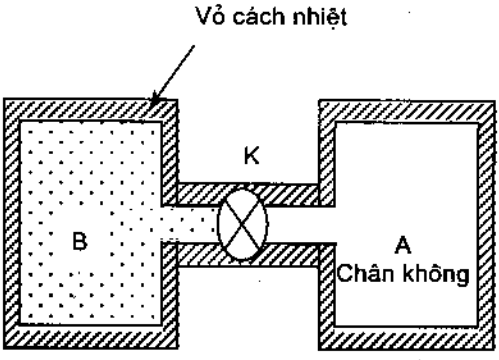
Khi thực hiện một chu trình, vì trạng thái đầu trùng với trạng thái cuối, nên $\Delta E = 0$, vậy nguyên lý I có dạng: $Q = A$.

Nghĩa là toàn bộ nhiệt lượng trao đổi của hệ biến thành công. Về mặt nguyên lý, Q hoàn toàn có thể biến thành A, nhưng trong thực tế thì điều

này không xảy ra. Đây là một trong những hạn chế của nguyên lý I, vì nó không cho biết chiều diễn biến của quá trình. Từ biểu thức của nguyên lý I ta thấy nếu hệ nhận nhiệt (Q > 0) thì hệ phải sinh công (A > 0) và nếu hệ nhận công (A < 0) thì nó phải toả nhiệt (Q < 0). Như vậy về giá trị chuyển hoá năng lượng có thể viết $|Q| = |A|$. Từ đây một lần nữa khẳng định rằng không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại I.

2.4.2.4. Quá trình dãn nở tự do

Đó là quá trình dãn nở đoạn nhiệt mà không thực hiện công (A = 0; Q = 0).



Hình 2.8. **Quá trình dãn nở tự do**

Biểu thức của nguyên lý I có dạng ΔE = 0. Ví dụ: Quá trình dãn nở khí vào chân không là quá trình dãn nở tự do. Có hai bình chứa khí A và B. Bình A là chân không, còn bình B chứa chất khí nào đó. Hai bình này được nối với nhau thông qua van K. Mở van K khí từ bình B tự động chuyển sang bình A cho đến khi cân bằng. Quá trình này cách nhiệt hoàn toàn nên không có sự trao đổi nhiệt với bên ngoài (Q = 0) và không cần tác dụng lực cho chất khí dãn nở vào chân không nên không sinh công (A = 0).

Tóm lại, biểu thức toán học chung của nguyên lý I là:

$$\Delta E = Q - A$$

ỨNG DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT ĐỂ KHẢO SÁT CÁC QUÁ TRÌNH CÂN BẰNG CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

Quá trình	*Phương trình của quá trình*	*A*	*Q*	*ΔE = Q – A*
Đẳng tích	$\frac{p}{T} = \text{const}$	0	$\frac{m}{\mu}C_V\Delta T$	$\frac{m}{\mu}C_V\Delta T$
Đẳng áp	$\frac{V}{T} = \text{const}$	$p(V_1 - V_2)$	$\frac{m}{\mu}C_p\Delta T$	$\frac{m}{\mu}C_V\Delta T$
Đẳng nhiệt	$pV = \text{const}$	$\frac{m}{\mu}RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	$\frac{m}{\mu}RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	0
Đoạn nhiệt	$pV^\gamma = \text{const}$	$\frac{m}{\mu}C_V\Delta T$	0	$-\frac{m}{\mu}C_V\Delta T$

BÀI TẬP VÍ DỤ

1. Làm hoá hơi hoàn toàn 1kg nước ở 100 °C dưới áp suất khí quyển, thể tích của nó thay đổi từ 10^{-3} m^3 chất lỏng thành 1,7 m^3 khí ở thể hơi. Tính:

a) Công thực hiện quá trình đó.

b) Nhiệt lượng cần để cung cấp cho hệ.

c) Độ biến thiên nội năng của hệ trong quá trình nước sôi.

Bài giải:

a) Trong suốt quá trình sôi hệ tuân theo quá trình đẳng áp (p = 1atm) nên công của quá trình là:

$$A = \int_{V_2}^{V_1} pdV = p\int_{V_2}^{V_1} dV = p(V_2 - V_1)$$

$$= (1{,}01.10^5\,Pa) \times (1{,}7m^3 - 1.10^{-3}) = 172kJ$$

Công này có giá trị dương nghĩa là hệ sinh công cho môi trường.

b) Trong quá trình sôi hệ tuân theo quá trình đẳng nhiệt (T = const), nên nhiệt lượng cần thiết phải là:

$$Q = L.m = 2260kJ/kg.\ 1kg = 2260kJ$$

Nhiệt lượng này có giá trị dương nghĩa là hệ nhận nhiệt.

c) Từ biểu thức của nguyên lý I nhiệt động lực học ta có:

$$\Delta E = Q - A = 2260kJ - 172kJ = 2088kJ.$$

$\Delta E > 0$ chứng tỏ nội năng của hệ tăng trong quá trình sôi. Năng lượng này chính là công thực hiện chống lại lực hút rất lớn giữa các phân tử nước khi ở trạng thái lỏng.

2. Thả 100 gam nước đá ở 0°C vào trong 200 gam nước ở 49°C. Sau khi đá tan hết ta thu được 300gam nước ở 6°C. Tính nhiệt nóng chảy của nước ? Cho biết nhiệt dung của nước là C = 1Cal/g.°C và hệ hoàn toàn cách nhiệt.

Bài giải: Quá trình tan hết 100 gam nước đá là quá trình chuyển trạng thái. Nhiệt độ của nước chỉ tăng sau khi 100 gam nước đá tan hết thành nước. Vì vậy cần nhiệt lượng Q_1 để làm tan hoàn toàn khối lượng m_1 = 100gam nước đá. Ta có:

$$Q_1 = L.m_1$$

Nhiệt lượng cần thiết để làm tan 100gam nước đá sau khi tan hết từ $T_1 = 0^0C$ lên đến $T_2 = 6^oC$ là:

$$Q_2 = Cm_1(T_2 - T_1)$$

Nhiệt lượng toả ra của khối lượng nước $m_2 = 200$ gam ở $T_3 = 49^oC$ giảm xuống $T_2 = 6^oC$ là:

$$Q_3 = Cm_2(T_2 - T_3) \quad (Q_3 < 0)$$

Vì hệ cách nhiệt hoàn toàn nên $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$

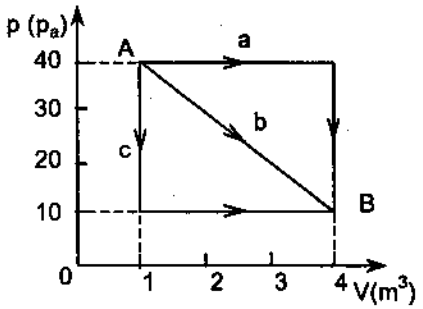
$$L.m_1 + Cm_1(T_2 - T_1) + Cm_2(T_2 - T_3) = 0$$

$$L = \frac{-Cm_1(T_2 - T_1) - Cm_2(T_2 - T_3)}{m_1}$$

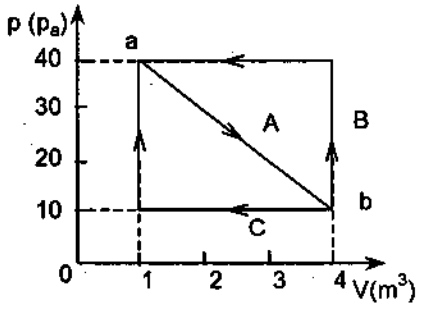
$$= \frac{-1\frac{Cal}{g^0C}.100g.6^0C + 1\frac{Cal}{g^0C}.200g.43^0C}{100g} = 80\,Cal/g$$

BÀI TẬP VỀ NGUYÊN LÝ I

1. Một khối khí tiến hành các quá trình từ A đến B như hình 2.9. Tính công mà khối khí thực hiện trong các quá trình a, b, c ?



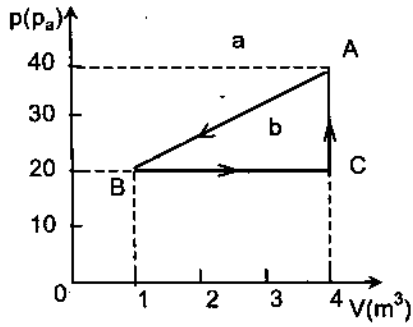
Hình 2.9



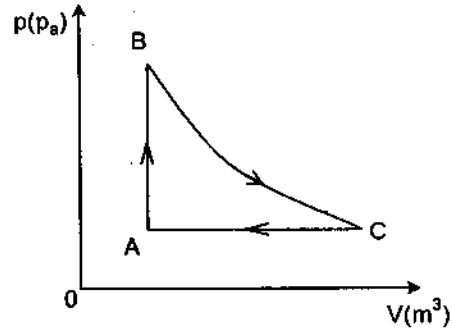
Hình 2.10

2. Giả thiết một khối khí thực hiện các quá trình từ a đến b (đường A) và từ b đến a theo các đường B và C (hình 2.10). Tính công mà hệ thực hiện trong các quá trình A,B,C ?
3. Một hệ nhiệt động thực hiện một chu trình ABCA như hình 2.11. Tính công mà hệ thực hiện trong chu trình ABCA ?
4. Một chất khí thực hiện chu trình như hình 2.12. Xác định nhiệt lượng toàn phần cung cấp cho hệ trong quá trình CA ? Biết rằng nhiệt lượng

cung cấp trong quá trình AB là Q_{AB} = 20J và công toàn phần của cả chu trình là 15J (nhiệt lượng trao đổi trong quá trình BC bằng không).

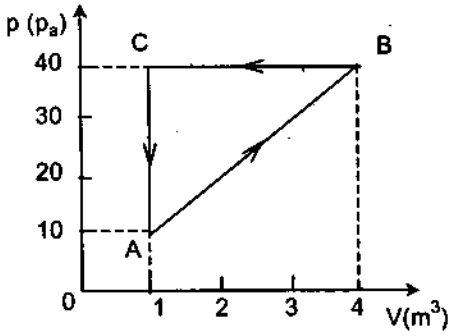


Hình 2.11

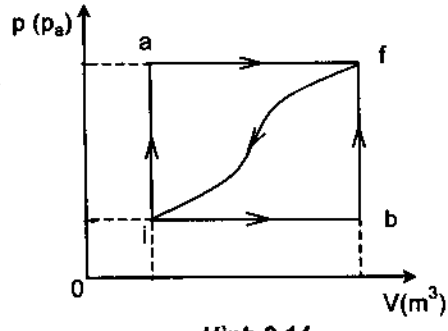


Hình 2.12

5. Một khối khí chịu một quá trình biến đổi như hình2.13. Tính nhiệt lượng toàn phần cần cung cấp cho hệ trong chu trình ABCD ?



Hình 2.13



Hình 2.14

6. Một hệ nhiệt động chuyển từ trạng thái (i) sang trạng thái (f) theo đường iaf trên hình 2.14. Nhiệt lượng và công thu được trong quá trình này là Q = 50 J và A = 20Cal và theo đường ibf thì Q = 36Cal. Tính:

a) Công thực hiện theo đường ibf là bao nhiêu ?

b) Nếu A = −13Cal khi hệ quay trở lại theo đường cong fi thì Q là bao nhiêu ?

c) Cho biết sự thay đổi nội năng tại i là ΔE_i = 10Cal. Tính sự thay đổi nội năng tại f (ΔE_f).

d) Cho biết sự thay đổi nội năng tại b là ΔE_b = 22Cal. Tính nhiệt lượng trao đổi trong quá trình ib và bf.

7. Một xi lanh với pittông bằng kim loại có khối lượng 2,0kg, tiết diện ngang là 2,0cm^3. Xilanh chứa nước và hơi ở nhiệt độ không đổi. Khi

pittông di chuyển xuống dưới với tốc độ 0,30cm/s thì hơi nước bị ngưng tụ trong xilanh. Khối lượng riêng của nước là $\rho = 6,0.10^{-4}$ g/cm^3 và áp suất khí quyển là 1,0atm. Tính:

a) Tốc độ ngưng tụ của hơi nước.

b) Tốc độ nhiệt thoát khỏi xi lanh.

c) Tốc độ biến thiên nội năng của hơi nước và của nước bên trong xi lanh.

8. Một bình kín chứa 14g khí nitơ ở áp suất 1atm và nhiệt độ 27°C. Sau khi cung cấp cho hệ một nhiệt lượng, áp suất trong bình tăng lên đến 5atm. Tính:

a) Nhiệt độ khí trong bình là bao nhiêu ?

b) Thể tích của bình.

c) Độ tăng nội năng của khí trong bình.

9. Có 10gam ôxy ở áp suất 3atm và nhiệt độ 10°C. Hơ nóng đẳng áp và cho khí dãn nở đến thể tích 10lít. Tính:

a) Nhiệt lượng cung cấp cho khí.

b) Độ biến thiên nội năng của khí.

c) Công sinh ra trong quá trình dãn nở khí.

10. Dãn nở đoạn nhiệt không khí sao cho thể tích của nó tăng gấp đôi. Tính nhiệt độ cuối của quá trình, biết rằng nhiệt độ ban đầu của không khí là 10°C.

2.5. SỰ TRUYỀN NHIỆT LƯỢNG

Thông thường có 3 cách truyền nhiệt xảy ra giữa hệ và môi trường xung quanh, đó là: dẫn nhiệt, đối lưu và bức xạ.

2.5.1. Sự dẫn nhiệt

Đây là phương thức truyền nhiệt chủ yếu trong các vật rắn.

a) Hiện tượng

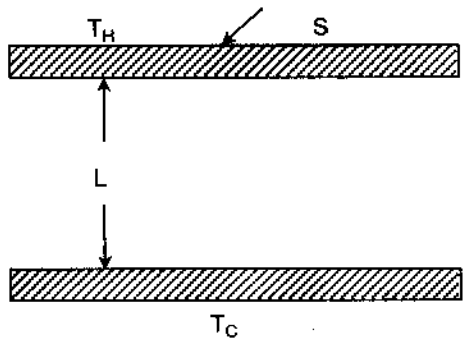
Đốt một đầu của một thanh kim loại trên ngọn lửa, sau một thời gian ta thấy đầu kia của thanh kim loại cũng nóng. Đó là do sự dẫn nhiệt bởi vì năng lượng được truyền từ ngọn lửa qua thanh kim loại từ đầu này tới đầu kia.

b) Giải thích

Các nguyên tử cấu tạo nên vật nhận năng lượng từ ngọn lửa và dao động mạnh lên. Các dao động này truyền năng lượng từ nguyên tử này

sang nguyên tử khác thông qua va chạm. Các va chạm này truyền liên tiếp cho đến nguyên tử cuối cùng nhận năng lượng. Bằng cách đó, vùng có nhiệt độ cao mở rộng dần dọc theo thanh kim loại và nhiệt lượng truyền đến đầu kia của thanh kim loại.

Xét một tấm dẫn nhiệt, tiết diện S, chiều dày L, nhiệt độ 2 mặt là T_H và T_C (hình 2.15). Nếu trong thời gian t, nhiệt lượng truyền qua tấm là Q thì nhiệt lượng truyền qua tấm dẫn nhiệt trong một đơn vị thời gian được gọi là tốc độ dẫn nhiệt. Thực nghiệm chứng tỏ rằng tốc độ dẫn nhiệt đúng với biểu thức sau:



Hình 2.15. **Sự truyền nhiệt trong một tấm dẫn nhiệt**

$$H = \frac{Q}{t} \qquad (2.13)$$

H là tốc độ dẫn nhiệt, H tỷ lệ thuận với S, với độ chênh lệch nhiệt độ $(T_H - T_C)$ và tỷ lệ nghịch với chiều dày L của tấm.

$$H = kS\frac{T_H - T_C}{L} \qquad (2.14)$$

Ở đây k là độ dẫn nhiệt, đó là một hằng số phụ thuộc vào bản chất của vật liệu. Có thể đưa vào một đại lượng đặc trưng cho độ dẫn nhiệt của một vật có độ dày cho trước. Đại lượng đó được gọi là nhiệt trở và được định nghĩa như sau:

Nhiệt trở là đại lượng cản trở sự dẫn nhiệt, giá trị nhiệt trở càng lớn thì độ dẫn nhiệt càng kém. Giá trị nhiệt trở được định nghĩa là $R = \frac{L}{k}$.

Vậy tốc độ dẫn nhiệt từ phương trình (2.14) kết hợp với R ta có:

$$H = S.\frac{T_H - T_C}{R_i} \qquad (2.15)$$

Với R_i là nhiệt trở của các tấm dẫn nhiệt khác nhau.

Nếu có nhiều tấm dẫn nhiệt ghép với nhau và có nhiệt trở khác nhau thì phương trình này mở rộng như sau:

$$H = S\frac{T_H - T_C}{\sum_{i=1}^{n} R_i} \qquad (2.16)$$

Bảng 2.3 dưới đây cho biết các giá trị độ dẫn nhiệt (k) và nhiệt trở (R) của một số chất.

Bảng 2.3. **Giá trị độ dẫn nhiệt (k) và nhiệt trở của một số chất**

Tên chất	*Độ dẫn nhiệt (W/m.K)*	*Giá trị R $ft^{20}F.h/Btu$*
Kim loại		
Thép không gỉ	14	0,010
Chì	35	0,0041
Nhôm	235	0,00061
Đồng	401	0,00036
Bạc	428	0,00034
Khí		
Không khí	0,026	5,5
Hêli	0,15	0,96
Hydrô	0,18	0,80
Vật liệu xây dựng		
Poly urêtan	0,024	5,9
Sợi khoáng	0,043	3,3
Thuỷ tinh sợi	0,048	3,0
Gỗ thông trắng	0,11	1,3
Thuỷ tinh làm cửa sổ	1	0,14

2.5.2. Đối lưu

Hiện tượng đối lưu thường xảy ra đối với chất lỏng và chất khí: Quan sát nước đun sôi ta thấy các luồng nước chuyển động lên xuống, gió thổi khi mở cửa... Đó là đối lưu.

Các phân tử chất lưu (lỏng và khí) khi đun nóng, nhận nhiệt lượng và bị dãn nở, khối lượng riêng trở nên bé hơn bình thường, do đó phần nóng được chuyển lên phía trên do lực đẩy thuỷ tĩnh; chất lưu ở xung quanh; phần lạnh chìm xuống phía dưới để thế vào chất lưu nóng vừa dâng lên, quá trình liên tục như vậy tạo thành dòng đối lưu mang nhiệt lượng từ vùng này sang vùng khác.

Đối lưu đóng vai trò quan trọng trong đời sống và các hiện tượng tự nhiên như: thay đổi thời tiết, điều hoà nhiệt độ Trái Đất, áp thấp nhiệt đới, bão tố v.v...

2.5.3. Bức xạ

Hiện tượng: Mặt Trời cách rất xa Trái Đất, nhưng ánh nắng của Mặt Trời (sóng điện từ) truyền qua khoảng không vũ trụ (gần như chân không) và xuyên qua nhiều vật cản (như mây, khí quyển) làm cho Trái Đất nóng lên. Đứng gần lò sưởi ta cảm thấy ấm v.v... Nhiệt lượng truyền như vậy là do bức xạ.

Bản chất của bức xạ là do sóng điện từ phát ra từ các vật có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ không tuyệt đối và tất cả các vật liệu đều hấp thụ một số bức xạ nào đó có tần số thích hợp. Nhiệt độ càng cao thì bức xạ càng lớn.

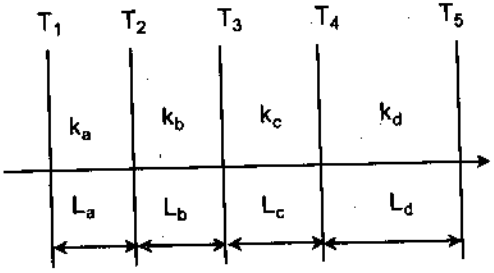
Đồng thời với quá trình bức xạ là quá trình hấp thụ năng lượng. Sự hấp thụ này phụ thuộc vào màu sắc và bước sóng phát ra từ nguồn nhiệt.

Ví dụ: Những người đi qua sa mạc thường mặc quần áo đen, sở dĩ như vậy vì áo màu đen hấp thụ nhiệt làm ấm không khí bên trong áo. Không khí này dâng lên và thoát ra ngoài qua các lỗ vải, trong khi đó không khí bên ngoài bị hút vào qua lỗ hổng ở dưới áo khoác làm cho nhiệt độ trong người dễ chịu hơn do có một luồng gió liên tục chuyển qua cơ thể họ như dòng đối lưu.

Trong thực tế, quá trình truyền nhiệt thường xảy ra đồng thời cả 3 quá trình trên. Sự tách biệt chỉ là tương đối.

BÀI TẬP VÍ DỤ

Tiết diện ngang của một bức tường được mô tả như hình 2.16. Cho biết độ dày L_a và $L_d = 2L_a$. Kẹp ở giữa hai lớp có cùng độ dày $L_b = L_c = L_a$ và có cùng hệ số dẫn nhiệt. Biết hệ số dẫn nhiệt k_a và $k_d = 5k_a$. Diện tích của tường là (S). Nhiệt độ của các mặt tiếp xúc là $T_1 = 25^oC$; $T_2 = 20^oC$; và $T_5 = -10^oC$. Tính



Hình 2.16

a) Nhiệt độ mặt tiếp xúc T_4 ?

b) Nhiệt độ mặt tiếp xúc T_3 ?

Bài giải: *a) Tính nhiệt độ mặt tiếp xúc T_4*

Sự truyền nhiệt qua các lớp là bằng nhau vì sự truyền nhiệt xảy ra ở trạng thái dừng, áp dụng phương trình tốc độ truyền nhiệt, ta có:

$$H_a = k_a S\frac{T_1 - T_2}{L_a} \text{ và } H_d = k_d S\frac{T_4 - T_5}{L_d}$$

Cho $H_a = H_d$, giải phương trình ta được:

$$T_4 = \frac{k_a L_d}{k_d L_a}(T_1 - T_2) + T_5$$

Thay $L_d = 2\,L_a$ và $k_d = 5\,k_a$ với các giá trị T_1, T_2 và T_5, ta được:

$$T_4 = \frac{2k_a L_a}{5k_a L_a}(25^0C - 20^0C) + (-10^0C) = -8^0C$$

a) Tính nhiệt độ mặt tiếp xúc T_3

Lý luận tương tự như trên ta có $H_b = H_c$ hay:

$$k_b S\frac{T_2 - T_3}{L_b} = k_c S\frac{T_3 - T_4}{L_c}$$

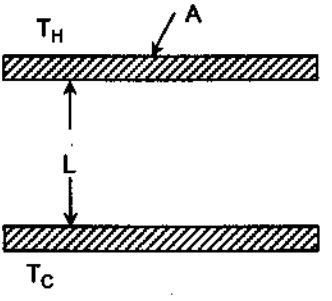
Vì độ dẫn nhiệt $k_b = k_c$ và độ dày bằng nhau $L_b = L_c$ nên:

$T_2 - T_3 = T_3 - T_4$

Suy ra: $T_3 = \frac{T_2 + T_4}{2} = \frac{20^0C + (-8^0C)}{2} = 6^0C$

BÀI TẬP

1. Một tấm truyền nhiệt làm bằng đồng như hình 2.17. Cho biết L = 25cm; S = 90cm^2. Nếu T_H = 125°C và T_C = 10°C và ở trong trạng thái dừng thì tốc độ truyền nhiệt lượng qua tấm đồng là bao nhiêu ?



Hình 2.17

2. Một thùng chứa nước hình trụ có đường kính đáy là 1,7m làm bằng sắt dày 5,2mm. Khi đun nước, hiệu nhiệt độ giữa mặt trong và mặt ngoài của thùng là 2,3°C. Tính nhiệt lượng truyền qua tấm trong 5phút. Cho biết sắt có độ dẫn nhiệt k_{Fe} = 67W/m.K.

3. Một tấm kính cửa sổ dày 3mm. Nhiệt độ bên ngoài tấm kính là – 20°F và bên trong là +72°F.

a) Tính tốc độ mất nhiệt trên $1m^2$?

b) Một cửa sổ lắp kính có chiều dày các tấm thuỷ tinh như nhau, nhưng khe không khí giữa chúng dày 7,5cm. Tính tốc độ mất nhiệt (theo cơ chế dẫn nhiệt).

4. Một lớp băng được tạo thành trên mặt nước, ở trạng thái dừng, không khí trên lớp băng có nhiệt độ là -5^oC và nhiệt độ của nước dưới lớp băng là 4^oC. Nếu độ sâu của cả băng và nước là 1,4m thì lớp băng dày bao nhiêu ? Biết độ dẫn nhiệt của băng là $k_i = 0,40Cal/m.^oC.s$ và của nước là $k_n = 0,12Cal/m^oC.s$.

5. Ba thanh kim loại bằng Cu, Al và đồng thau được nối với nhau, thanh Al ở giữa, mỗi thanh có độ dài 6,0cm và đường kính 1,0cm. Hai đầu tự do của thanh đồng và đồng thau duy trì ở nhiệt độ sôi và nhiệt độ đóng băng của nước. Hãy tìm nhiệt độ ở trạng thái dừng tại hai chỗ nối Cu–Al và Al–đồng thau. Biết độ dẫn nhiệt của đồng thau là 109W/m.K.

TÓM TẮT CHƯƠNG 2

1. Nhiệt chuyển pha

Là nhiệt lượng (Q) cung cấp cho một chất có khối lượng (m) để làm thay đổi hoàn toàn trạng thái vật lý của nó (như rắn sang lỏng v.v..). Q= L.m, trong đó L là nhiệt lượng cần thiết cung cấp cho 1 đơn vị khối lượng vật chất để biến đổi hoàn toàn trạng thái của nó (ví dụ: nhiệt hoá hơi, nhiệt nóng chảy, nhiệt kết tinh v.v..)

2. Công và sự thay đổi thể tích của hệ

Năng lượng trao đổi giữa hệ và môi trường thông qua công. Công liên quan đến sự thay đổi thể tích của hệ trong quá trình nhiệt động là: $A = \int dA = \int_{V_i}^{V_f} pdV$. Đây chính là giá trị được tính toán theo diện tích dưới đường cong p biến thiên theo V trên giản đồ p–V.

3. Nhiệt lượng và công

Nhiệt lượng (Q) là năng lượng trao đổi giữa một hệ nhiệt động và môi trường khi có sự chênh lệch nhiệt độ. Đơn vị đo nhiệt lượng là jun (J) và calo (Cal).

Công cũng là một dạng năng lượng trao đổi giữa các hệ hoặc giữa hệ và môi trường trong các quá trình nhiệt động. Công và nhiệt có thể chuyển hoá cho nhau.

4. Nhiệt dung

Nếu cung cấp một nhiệt lượng Q cho một vật có khối lượng m làm cho nhiệt độ của vật thay đổi là $\Delta T = T_f - T_i$ thì nhiệt dung của vật được định nghĩa là: $C = \frac{Q}{m(T_f - T_i)} = \frac{Q}{m\Delta T}$ nếu m = 1 đơn vị khối lượng thì C là nhiệt dung riêng của vật. Nếu m = 1mol thì C là nhiệt dung phân tử hoặc nhiệt dung của 1mol. Nhiệt dung có thể biến đổi từ 0 cho đến ∞ tuỳ theo các quá trình đoạn nhiệt, đẳng áp, đẳng tích và đẳng nhiệt.

5. Nguyên lý thứ 1 của nhiệt động lực học và ứng dụng

Bản chất của nguyên lý này là định luật bảo toàn và chuyển hoá năng lượng áp dụng cho các hệ nhiệt động. Biểu thức nguyên lý một có thể viết $\Delta E = E_1 - E_2 = Q - A$ hoặc $dE = dQ - dA$. Với ΔE là sự biến thiên nội năng chỉ phụ thuộc và trạng thái của hệ. Q là nhiệt lượng trao đổi của hệ với môi trường xung quanh và A là công do hệ thực hiện. Q và A có thể có các giá trị dương, âm và bằng không. Các giá trị này biểu diễn các ý nghĩa vật lý khác nhau của hệ.

Nội năng (E) là một hàm trạng thái, còn Q và A là hàm của các quá trình. Biểu thức của nguyên lý số 1 được áp dụng cho các trường hợp đặc biệt sau:

Quá trình đoạn nhiệt:	Q = 0;	$\Delta E = -A$
Quá trình đẳng tích :	A = 0;	$\Delta E = Q$
Đối với chu trình kín:	$\Delta E = 0$;	Q = A
Quá trình khí dãn nở tự do:	Q = A;	$\Delta E = 0$

6. Các quá trình truyền nhiệt

Có 3 phương thức truyền nhiệt: dẫn nhiệt, đối lưu và bức xạ. Tốc độ dẫn nhiệt được định nghĩa là: $H = \frac{Q}{T} = kS\frac{T_H - Tc}{L} = S\frac{T_H - T_c}{R}$ với $R = \frac{L}{R}$ được gọi là nhiệt trở. Các giá trị R và k phụ thuộc vào bản chất của từng vật liệu.

Dẫn nhiệt là phương thức truyền nhiệt chính trong chất rắn thông qua sự va chạm của các nguyên tử dao động.

Đối lưu là phương thức truyền nhiệt chính trong các chất lỏng và khí. Nó xảy ra khi có chênh lệch nhiệt độ trong lòng một chất lưu.

Còn bức xạ là hiện tượng nhiệt được truyền đi thông qua sự bức xạ năng lượng sóng điện từ. Nhiệt độ càng cao bức xạ năng lượng càng lớn.

CHƯƠNG 3

THUYẾT ĐỘNG HỌC CHẤT KHÍ

3.1. THUYẾT ĐỘNG HỌC CHẤT KHÍ VÀ MÔ HÌNH CƠ HỌC CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

3.1.1. Cấu tạo nguyên tử, phân tử của vật chất

Vật chất được cấu tạo bởi các nguyên tử và phân tử. Ngày nay ta biết rằng phân tử gồm nhiều nguyên tử, nguyên tử gồm các điện tử và hạt nhân.

Các hạt nhân lại gồm các proton và nơtron.

Các proton và nơtron lại được cấu tạo từ các hạt "quack".

Từ thế kỷ IV trước Công nguyên Demôcrit đã cho rằng, vật chất được cấu tạo từ các nguyên tử và phân tử. Ông quan niệm rằng: Các nguyên tử, phân tử của các chất khác nhau có hình dạng kích thước khác nhau nhưng có cùng bản chất.

Đến thế kỷ XVIII Lômônôxốp đã phác hoạ: nguyên tử, phân tử là những quả cầu, vỏ ngoài sần sùi và luôn chuyển động tịnh tiến, hỗn loạn, khi va chạm vào nhau chúng sinh ra chuyển động quay.

Khi chất khí đựng trong một bình chứa, các phân tử khí va đập không ngừng lên thành bình. Như vậy, nhiệt độ và nội năng của khí phải liên quan đến động năng của các phân tử khí. Thuyết động học chất khí bắt nguồn từ những luận điểm này.

3.1.2. Chuyển động nhiệt. Số Avôgadrô

3.1.2.1. Khái niệm về chuyển động nhiệt

Chuyển động cơ học là xét quá trình thay đổi vị trí của các vật vĩ mô trong không gian mà không xét đến các quá trình xảy ra trong lòng vật chất có liên quan đến cấu tạo của vật chất như phân tử, nguyên tử v.v...

Trên thực tế nhiều hiện tượng xảy ra liên quan đến các quá trình xảy ra trong lòng vật chất. Ví dụ:

Nung nóng một vật dẫn đến nóng chảy hay bay hơi. Sự va chạm nhau làm vật nóng lên (do ma sát). Hạ nhiệt độ dẫn đến chất lỏng đóng rắn. Mở lọ axit, cồn, nước hoa thì ngửi thấy mùi (do bay hơi và khuếch tán)v.v...

Các dạng chuyển động này không trông thấy, khác với chuyển động cơ học, nó liên quan đến cấu tạo nguyên tử và phân tử của vật chất. Chúng được thể hiện dưới một dạng chuyển động khác gọi là chuyển động nhiệt. Đối tượng nghiên cứu của môn nhiệt học chính là chuyển động nhiệt.

3.1.2.2. Số Avôgađrô

Mol là đại lượng để đo lượng khí theo quan điểm nguyên tử, phân tử. Một mol là lượng nguyên tử C_{12} chứa trong 12gam cacbon. Một hệ bao giờ cũng được cấu tạo từ các nguyên tử và phân tử. Thực nghiệm chứng tỏ rằng:

Trong 1mol có $6{,}02.10^{23}$ nguyên tử (hoặc phân tử) = N_A hoặc $N_A = 6{,}02.10^{23}$ nguyên tử/mol.

Số N_A này được gọi là số Avôgađrô (mọi chất khí ở cùng một áp suất, nhiệt độ và thể tích đều cùng chứa 1 số phân tử là N_A). Như vậy, nếu m là khối lượng một đơn vị khí bất kỳ có N phân tử thì khối lượng của hệ là $M = m.N$ và μ là khối lượng (khối lượng của 1mol) phân tử của chất khí tạo nên hệ thì $\mu = m.N_A$.

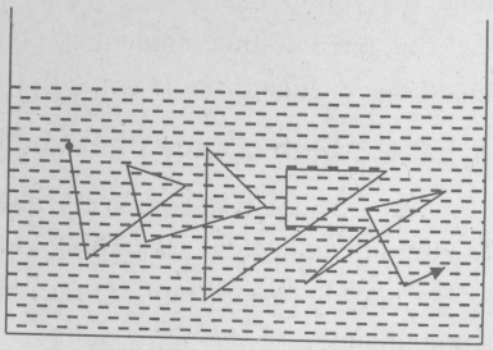
Vậy, nếu một hệ có n mol bao gồm N phân tử sẽ là:

$$n = \frac{N}{N_A} \text{ hoặc } n = \frac{N}{\mu}$$

3.1.3. Các thuộc tính quan trọng của nguyên tử và phân tử

3.1.3.1. Chuyển động Brown

Năm 1827 Robert Brown đã làm thí nghiệm và quan sát chuyển động của các bào tử phấn hoa trong nước bằng kính hiển vi. Kết quả cho thấy rằng, các hạt Brown chuyển động hỗn loạn không ngừng và quỹ đạo là những đường gấp khúc bất kỳ. Chuyển động này được gọi là chuyển động Brown. Chuyển động Brown tăng khi nhiệt độ tăng (hình 3.1).



Hình 3.1. Chuyển động Brown

Hiện tượng này có thể giải thích như sau: Do các phân tử chất lỏng chuyển hỗn loạn không ngừng với các vận tốc khác nhau, đến đập vào các hạt Brown. Số các phân tử chất lỏng đập vào các phía đối diện của hạt Brown trong khoảng thời gian rất ngắn là ngẫu nhiên nên không thể đúng bằng nhau. Vì sự thăng giáng đó mà một lực không cân bằng có hướng bất kỳ sẽ tác dụng lên hạt Brown làm các hạt này đổi hướng chuyển động. Chu trình cứ tiếp diễn không ngừng và hạt Brown lại chuyển động sang hướng khác. Cứ thế tiếp tục cho đến vô cùng tạo thành một đường gấp khúc bất kỳ.

Khi nhiệt độ của chất lỏng tăng lên, vận tốc chuyển động hỗn loạn của các phân tử cũng tăng lên, do đó tốc độ của các hạt Brown cũng tăng lên.

3.1.3.2. Hiện tượng khuếch tán trong chất lỏng và chất khí

Quan sát hiện tượng khi nhỏ một giọt mực vào bát nước, mực loang dần ra, sau một thời gian cả khối nước bị nhuốm mực. Hoặc nếu xịt một ít nước hoa trong phòng, ở một khoảng xa nào đó vẫn ngửi thấy mùi nước hoa. Đó là hiện tượng khuếch tán trong chất lỏng và chất khí.

Giải thích hiện tượng trên: Các phân tử của chất lỏng, chất khí chuyển động không ngừng, giữa chúng có các khoảng cách. Các phân tử mực hoặc phân tử nước hoa xen vào giữa các khoảng cách đó, tạo thành hiện tượng khuếch tán.

Từ các thí nghiệm về chuyển động Brown và hiện tượng khuếch tán trong chất lỏng và chất khí như thí dụ ở trên đã nói lên một thuộc tính quan trọng của nguyên tử và phân tử, đó là:

Các phân tử chất lỏng và chất khí luôn tham gia vào các chuyển động không ngừng và hoàn toàn hỗn loạn.

Mức độ hỗn loạn, vận tốc chuyển động của các phân tử phụ thuộc vào nhiệt độ (T).

Các phép đo thực nghiệm cho biết, vận tốc trung bình của các phân tử chất lỏng và chất khí tỷ lệ với $\sqrt{T}$.

3.1.4. Mô hình cơ học chất khí lý tưởng

Từ các thuộc tính cơ bản của phân tử và nguyên tử trên đây, có thể đưa ra mô hình cơ học của chất khí lý tưởng bao gồm các nội dung sau:

Chất khí là một tập hợp rất nhiều hạt, chúng chuyển động hỗn loạn không ngừng.

Vận tốc chuyển động trung bình của các phân tử tỷ lệ với $\sqrt{T}$.

Ở cùng một nhiệt độ (T), động năng trung bình của các hạt là như nhau và bằng

$$E_d = \frac{m_i v_i^2}{2} = \text{const}$$

Các phân tử và nguyên tử đều tham gia chuyển động nhiệt.

Đó là mô hình cơ học của chất khí lý tưởng. Chúng tuân theo các định luật cơ bản về chất khí như: Bôilơ – Mariôt, Gay – Luyxăc v.v...

3.2. KHÍ LÝ TƯỞNG – PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

a) Khí lý tưởng

Có thể hiểu khí lý tưởng là chất khí hoàn toàn tuân theo các định luật Bôilơ – Mariôt và Gay – Luyxăc. Các phân tử của chúng được coi như một chất điểm và không tương tác với nhau.

Có thể nhắc lại biểu thức của các định luật này trong các quá trình nhiệt động học, thông thường trong trường hợp đẳng nhiệt (T = const) thì:

$$p_1V_1 = p_2V_2 \text{ hoặc } pV = \text{const} \quad (3.1)$$

Trường hợp đẳng tích (V= const):

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \text{ hoặc } \frac{p}{T} = \text{const} \quad (3.2)$$

Trường hợp đẳng áp (p = const):

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ hoặc } \frac{V}{T} = \text{const} \quad (3.3)$$

b) Phương trình trạng thái của khí lý tưởng

Thực nghiệm chứng tỏ rằng: với mọi chất khí ở áp suất thấp thì:

$$pV = nRT \quad (3.4)$$

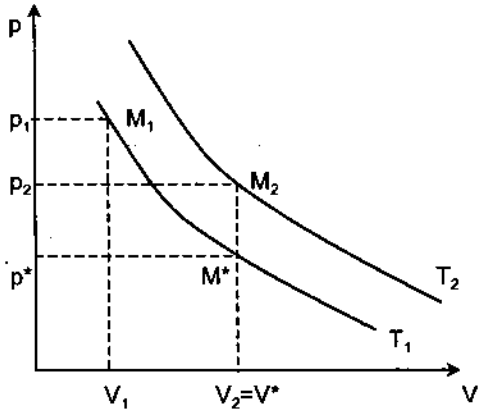
Đây là phương trình trạng thái của khí lý tưởng.

Với n là số mol và R là hằng số khí lý tưởng (R = 8,31J/mol.K)

Phương trình (3.4) liên quan đến 4 tham số: p, V, T, n và R là hằng số khí lý tưởng. Dựa vào các định luật Bôilơ–Mariôt và Gay–luyxăc có thể thiết lập phương trình trạng thái của khí lý tưởng như sau:

Giả sử có 1mol khí lý tưởng. Ban đầu khối khí ở trạng thái M_1 được xác định bằng các thông số p_1, V_1, T_1. Sau đó khối khí chuyển sang trạng

thái M_2 được xác định bằng các thông số p_2, V_2, T_2, như hình 3.2. Hệ chuyển từ trạng thái M_1 sang M_2 theo hai giai đoạn:



Hình 3.2. **Thiết lập phương trình trạng thái của khí lý tưởng**

– *Giai đoạn 1:* Chuyển từ trạng thái M_1 được đặc trưng bởi các thông số (p_1, V_1, T_1) sang trạng thái trung gian M* (theo quá trình đẳng nhiệt $T = const$). Trạng thái M^* được xác định bởi các thông số:

$$M^* = (p^*, T_1, V^* = V_2)$$

Theo định luật Bôilơ – Mariôt :

$$p_1V_1 = p^*V^* = p^*V_2 \tag{3.5}$$

– *Giai đoạn 2:* Chuyển từ trạng thái trung gian M^* sang M_2 (theo quá trình đẳng tích). Lúc đó M_2 được xác định bằng các thông số (p_2, T_2, V_2) và theo định luật Gay–Luyxăc :

$$\frac{p^*}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \tag{3.6}$$

Nhân hai vế phương trình (3.5) với phương trình (3.6) ta được:

$$\frac{p_1V_1p^*}{T_1} = \frac{p^*V_2p_2}{T_2}$$

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{V_2p_2}{T_2} \tag{3.7}$$

Hay:
$$\frac{pV}{T} = const$$

$$pV = const.T$$

Đại lượng const chính là hằng số khí R nên:

$$pV = RT \tag{3.8}$$

Đây là phương trình trạng thái khí lý tưởng tính cho 1 mol.

Nếu n là số mol bất kỳ thì:

$$pV = nRT \tag{3.9}$$

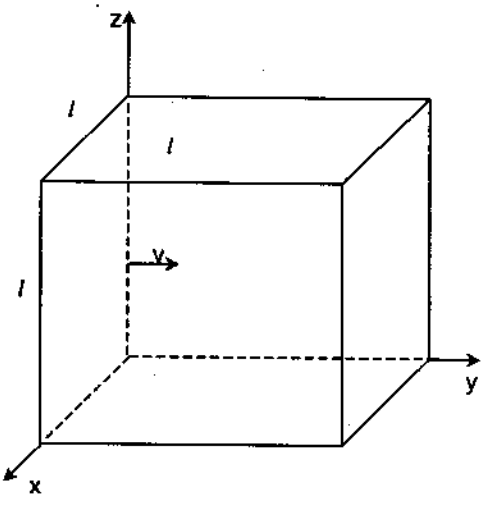
Và đây chính là phương trình cần thiết lập.

3.3. PHƯƠNG TRÌNH CƠ BẢN CỦA THUYẾT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ

3.3.1. Áp suất khí lý tưởng

Chất khí chứa trong bình kín sẽ tác dụng lên thành bình một áp suất (p). Áp suất này do các phân tử khí chuyển động va chạm vào thành bình với vận tốc (v) gây nên. Có thể tính áp suất và tốc độ các phân tử khí theo mô hình sau:

Xét một bình chứa khí lý tưởng có dạng lập phương cạnh *l*. Nhiệt độ ở các thành hộp được giữ nguyên là T. Các phân tử khí chuyển động với vận tốc là $\bar{v}$ (hình 3.3).



Hình 3.3. **Hộp chứa n phân tử khí lý tưởng và vận tốc của phân tử khí là v**

Do tính chất chuyển động hỗn loạn của chất khí nên các phân tử khí chuyển động theo mọi phương với vận tốc giống nhau, chúng va chạm nhau và đập vào thành bình theo các phương là như nhau. Tức là sẽ có 1/3 số phân tử đập vào thành bình theo mỗi phương x, y, z. Xét trường hợp phân tử khí có khối lượng m và vận tốc là v chuyển động theo phương vuông góc với thành bình.

Giả thiết va chạm này là hoàn toàn đàn hồi thì động lượng của phân tử sau khi va chạm với thành bình sẽ là:

$$P = mv - (-mv) = 2mv \tag{3.10}$$

Ở đây P là độ biến thiên động lượng.

Gọi Δf_1 là lực tác dụng của các phân tử khí vào thành bình do va chạm trong thời gian Δt trên một diện tích mặt Δs. Theo định luật II Newton, ta có:

$$\Delta f_1 = ma = \frac{mv}{\Delta t} \tag{3.11}$$

Thời gian Δt giữa hai va chạm là thời gian phân tử đi tới thành bình đối diện và quay trở lại, nghĩa là đoạn đường phân tử đi được là $2l$ với vận tốc là v. Vậy kết hợp với phương trình $\Delta f_1 = \frac{P}{\Delta t}$ ta có:

$$\Delta f_1 = \frac{2mv}{\frac{2l}{v}} = \frac{mv^2}{l} \qquad (3.12)$$

Giả sử số phân tử có trong bình là n và giả sử có n^* phân tử đến đập vào thành bình theo mỗi phương (x, y, z), như vậy $n^* = n/3$. Các phân tử trong số n^* phân tử có vận tốc khác nhau, mỗi nhóm phân tử có vận tốc giống nhau gây nên cùng một lực va chạm vào thành bình tương ứng là:

– Nhóm phân tử n_1^* có vận tốc v_1 va chạm với thành bình gây ra một lực là Δf_1.

– Nhóm phân tử n_2^* có vận tốc v_2 va chạm với thành bình gây ra một lực là Δf_2.

– ...

– Nhóm phân tử n_i^* có vận tốc v_i va chạm với thành bình gây ra một lực là Δf_i. Như vậy:

Lực tổng cộng tác dụng vào thành bình theo một phương của n^* phân tử là:

$$\Delta f = \Delta f_1 + \Delta f_2 + \ldots + \Delta f_i \qquad (3.13)$$

Thay phương trình (3.12) vào phương trình (3.13) ta được:

$$\Delta f = \sum_{i=1}^{n^*} \Delta f_i = \sum_{i=1}^{n^*} \frac{mv_i^2}{l} = \sum_{i=1}^{n^*} \frac{mn^*}{n^*} \cdot \frac{v_i^2}{l} = \frac{mn^*}{l} \sum_{i=1}^{n^*} \frac{v_i^2}{n^*} = \frac{mn^*}{l} \overline{v_t^2} \qquad (3.14)$$

Với $\sum_{i=1}^{n^*} \frac{v_i^2}{n^*} = \overline{v_t^2}$: đại lượng này được gọi là vận tốc bình phương trung bình của các phân tử (hoặc tốc độ toàn phương trung bình của các phân tử). Vậy:

$$\Delta f = \frac{mn^*}{l} v_t^2 \qquad (3.15)$$

Thay $n^* = \frac{1}{3} n$ vào phương trình (3.15) ta được:

$$\Delta f = \frac{1}{3} \frac{mn}{l} \overline{v_t^2} \qquad (3.16)$$

Theo định nghĩa áp suất: $p = \frac{F}{S}$ trong trường hợp này $S = l^2$ là diện tích của một thành bình nên áp suất của chất khí tác dụng lên thành bình sẽ là:

$$p = \frac{\Delta f}{l^2} = \frac{1}{3} m \frac{n}{l^3} \overline{v_t^2} \qquad (3.17)$$

Gọi n_o là mật độ phân tử khí và n_o được định nghĩa là:

$$n_o = \frac{n}{l^3} = \frac{n}{V}$$

Với V là thể tích bình chứa khí. Thay giá trị này vào phương trình (3.17), ta được:

$$p = \frac{1}{3} m n_o \overline{v_t^2} \qquad (3.18)$$

Phương trình (3.18) là phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử các chất khí. Phương trình này là linh hồn trong thuyết động học phân tử. Nó cho biết áp suất của một khối lượng khí (là đại lượng hoàn toàn vĩ mô) phụ thuộc vào tốc độ của phân tử khí (là đại lượng hoàn toàn vi mô).

3.3.2. Nhiệt độ của khí lý tưởng

Xuất phát từ phương trình trạng thái (3.8) của khí lý tưởng cho 1 mol khí:

$$pV = RT$$

Suy ra áp suất của chất khí là:

$$p = \frac{RT}{V} \qquad (3.19)$$

Mặt khác, từ phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử các chất khí (3.18) áp dụng cho 1 mol khí thì $n_o = \frac{N_A}{V}$, do đó:

$$p = \frac{1}{3} m \frac{N_A}{V} \overline{v_t^2} \qquad (3.20)$$

Từ các phương trình (3.19) và (3.20),ta có:

$$\frac{RT}{V} = \frac{1}{3} m \frac{N_A}{V} \overline{v_t^2} \qquad (3.21)$$

Nếu gọi $\mu = mN_A$ là khối lượng 1 mol khí và m là khối lượng một phân tử khí thì phương trình (3.21) có dạng:

$$RT = \frac{1}{3} \mu \overline{v_t^2} \qquad (3.22)$$

Suy ra:

$$T = \frac{1}{3} \mu . \frac{\overline{v_t^2}}{R} \qquad (3.23)$$

Phương trình (3.23) cho thấy nhiệt độ của chất khí liên quan trực tiếp với vận tốc toàn phương trung bình của phân tử theo hệ thức sau:

$$\sqrt{\overline{v_t^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \text{ hoặc } \overline{v_t} \sim \sqrt{T} \tag{3.24}$$

Phương trình (3.24) mô tả nội dung cơ bản trong mô hình cơ học của chất khí lý tưởng đã trình bày trong mục 3.1.4

Bảng 3.1. **Tốc độ phân tử trung bình của một số loại khí ở nhiệt độ phòng (T = 300 K)**

Chất khí	*Vận tốc toàn phương trung bình* $\overline{v_t^2}$ (m/s)
Khí hyđrô	1920
Khí hêli	1375
Hơi nước	645
Khí nitơ	517
Khí ôxy	483
Khí cácbonic	412
Khí sulfuarơ	342

3.4. ĐỘNG NĂNG TRUNG BÌNH CHUYỂN ĐỘNG TỊNH TIẾN CỦA PHÂN TỬ

Xét một phân tử khí chuyển động riêng lẻ trong bình, tốc độ của nó bị thay đổi khi va chạm với các phân tử khác. Động năng chuyển động tịnh tiến của phân tử tại bất kỳ thời điểm nào đều là:

$$E_đ = \frac{1}{2}mv^2 \tag{3.25}$$

Ở đây m là khối lượng một phân tử khí.

Nếu tính động năng trung bình theo số phân tử trong suốt thời gian quan sát thì :

$$\overline{E}_đ = \frac{1}{2}m\overline{v_t^2} \tag{3.26}$$

Nếu thời gian quan sát chuyển động của các phân tử đủ dài và do tổng năng lượng các phân tử trong chất khí là không đổi thì:

$$\overline{E}_đ \approx E_đ \tag{3.27}$$

Thay giá trị $\sqrt{\overline{v_t^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$ vào phương trình (3.26), ta có

$$\overline{E}_d = \frac{1}{2}m\overline{v_t^2} = \frac{1}{2}m\frac{3RT}{\mu} = \frac{1}{2}.\frac{m}{\mu}3RT = \frac{3}{2}.\frac{m}{\mu}RT \qquad (3.28)$$

Biết rằng $\mu = mN_A$, $m = \mu/N_A$ nên phương trình (3.28) có thể viết:

$$\overline{E}_d = \frac{3}{2}.\frac{\mu}{\mu N_A}RT = \frac{3}{2}.\frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2}.\frac{R}{N_A}T = \frac{3}{2}k_BT \qquad (3.29)$$

Vậy động năng trung bình chuyển động tịnh tiến của phân tử là:

$$\overline{E}_d = \frac{3}{2}k_BT \qquad (3.30)$$

Ở đây k_B là hằng số Boltzmann, là thương của hằng số khí R và số Avôgadrô (N_A). Giá trị của k_B là:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1{,}38.10^{-23}J/K$$

Nhận xét: Phương trình $\overline{E}_d = \frac{3}{2}k_BT = const$ cho thấy, ở một nhiệt độ (T) cho trước, tất cả các phân tử khí đều có cùng một động năng tịnh tiến trung bình có giá trị là $\frac{3}{2}k_BT$ và không phụ thuộc vào khối lượng của chúng. Như vậy khi ta xác định nhiệt độ của chất khí, đồng thời ta cũng xác định giá trị động năng trung bình của các phân tử của chất khí đó.

Do: $\overline{E}_d = \frac{3}{2}k_BT = const \times T$, tức là $\overline{E}_d$ tỷ lệ thuận với T. Vậy nhiệt độ (T) có thể định nghĩa là: *"Nhiệt độ (T) là thước đo động năng trung bình chuyển động tịnh tiến của các phân tử hoặc nhiệt độ là thước đo mức độ chuyển động hỗn loạn của các phân tử".*

Sử dụng phương trình (3.18) kết hợp với phương trình (3.29) ta có thể viết phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử các chất khí dưới dạng sau:

$$p = \frac{1}{3}mn_o.\overline{v_t^2} = \frac{1}{3}.\frac{2m.\overline{v_t^2}}{2}n_o = \frac{2}{3}\overline{E_d}n_o = k_BTn_o = \frac{2}{3}.\frac{3}{2}k_BT.n_0$$

$$p = n_ok_BT \qquad (3.31)$$

Phương trình (3.31) cho thấy áp suất của các chất khí tỷ lệ thuận với nhiệt độ.

3.5. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ PHÂN TỬ THEO VẬN TỐC MAXWELL

3.5.1.Hàm phân bố Maxwell

Thực nghiệm cho thấy:

Vận tốc phân tử của khối khí có thể lấy trong khoảng $0 \le v \le \infty$.

Do vận tốc các phân tử có thể biến thiên liên tục cho nên không thể xác định chính xác vận tốc của một phân tử mà chỉ xác định được vận tốc phân tử nằm trong một khoảng xác định nào đó. Để có một quy luật chung ta xét một khối khí có n phân tử. Trong đó gọi dn là số phân tử có vận tốc nằm trong khoảng xác định (v, v + dv) thì $\frac{dn}{n}$ là số % phân tử có vận tốc nằm trong khoảng xác định (v, v + dv). Vì vậy ta có thể viết:

$$\frac{dn}{n} = F(v)dv \tag{3.32}$$

F(v) được gọi là hàm phân bố, nó phụ thuộc vào tốc độ chuyển động và nhiệt độ của các phân tử khí.

Vậy: tỷ số $\frac{dn}{n}$ có thể coi là xác suất để tìm thấy một phân tử khí có vận tốc nằm trong khoảng xác định (v, v + dv) và hàm F(v) trong phương trình (3.32) phải thoả mãn điều kiện:

$$dn = nF(v)dv \tag{3.33}$$

Muốn tính số phân tử có giá trị vận tốc nằm trong khoảng xác định (v_1, v_2) bất kỳ, ta chỉ cần $\int_{v_1}^{v_2} dn$ theo dv. Nghĩa là:

$$\Delta n = \int dn = n\int_{v_1}^{v_2} F(v)dv \tag{3.34}$$

Nếu lấy tích phân từ 0 đến ∞ của phương trình (3.34) $\int_0^{\infty} nF(v)dv$ ta được tổng số phân tử là n:

$$n\int_0^{\infty} F(v)dv = n \tag{3.35}$$

Suy ra:

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = 1 \tag{3.36}$$

Phương trình (3.35) và (3.36) được gọi là điều kiện chuẩn hoá của hàm xác suất F(v).

Hàm F(v) thoả mãn các điều kiện trên đây được gọi là hàm phân bố phân tử theo vận tốc Maxwell. Các tính toán lý thuyết cho thấy hàm phân bố này có dạng sau:

$$F(v) = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu v^2}{2RT}} v^2 \qquad (3.37)$$

Với μ là khối lượng 1 mol chất khí. Hàm phân bố Maxwell (3.37) hoàn toàn phù hợp với kết quả thực nghiệm đo vận tốc chuyển động của các phân tử khí.

Muốn biết hàm phân bố Maxwell F(v) phụ thuộc vào vận tốc chuyển động của các phân tử như thế nào, ta khảo sát hàm phân bố trong phương trình (3.37).

Khảo sát hàm phân bố F(v) theo v được trình bày trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. **Sự phụ thuộc của hàm phân bố F(v) vào v**

v	0		$\sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$		∞
F'(v)	0	+	0	−	0
F(v)	0	↗	max	↘	0

Vậy F(v) đạt cực đại khi $v = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$. Vận tốc này được gọi là vận tốc xác suất cực đại. Có thể biểu diễn hàm F(v) theo v bằng một parabol không đối xứng như hình 3.4. Vận tốc cực đại ứng với đa số các phân tử trong số n phân tử khí mà ta xét.

Sử dụng hàm phân bố phân tử theo vận tốc Maxwell với $F(v) = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu v^2}{2RT}}.v^2$ và thay giá trị F(v) vào các biểu thức tích phân ta có thể tính được 3 loại vận tốc khác, đó là:

– Vận tốc trung bình số học:

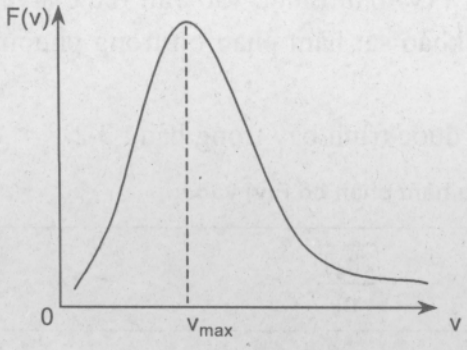
$$\bar{v} = \int_0^\infty vF(v)dv = \sqrt{\frac{8RT}{\mu\pi}} \tag{3.38}$$

– Vận tốc căn quân phương:

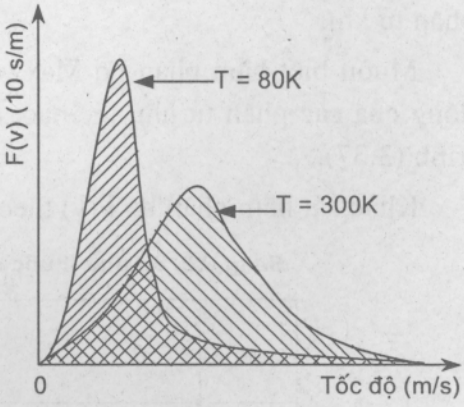
$$\sqrt{\bar{v}^2} = \int_0^\infty v^2F(v)dv = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \tag{3.39}$$

Vận tốc xác suất cực đại:

$$v_{XS(max)} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \tag{3.40}$$



Hình 3.4. **Hàm phân bố Maxwell**



Hình 3.5. **Hàm phân bố Maxwell khi nhiệt độ thay đổi**

Chú ý: $v_{SX} < \bar{v} < \sqrt{\bar{v}^2}$, vận tốc xác suất phụ thuộc vào nhiệt độ cho nên khi thay đổi nhiệt độ thì vận tốc v_{XS} cũng thay đổi theo. Giả sử, T tăng dần thì đỉnh của đường cong Maxwell dịch về bên phải và thấp hơn. Tuy nhiên diện tích dưới đường cong luôn luôn là 100% số phân tử khí nên khi đỉnh F(v) dịch chuyển về phải thì hàm F(v) phải giảm xuống, đảm bảo cho diện tích dưới đường cong bằng nhau $S_1 = S_2$ và đó chính là số phân tử khí n (hình 3.5).

3.5.2. Động năng trung bình chuyển động tịnh tiến của phân tử tính theo hàm phân bố Maxwell

Từ hàm phân bố Maxwell (3.37) ta tính được động năng trung bình chuyển động tịnh tiến của phân tử như sau:

$$\bar{E}_d = \int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2F(v)dv = \int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu.v^2}{2RT}}.v^2dv \tag{3.41}$$

Tính tích phân từng phần trong phương trình (3.41) ta được:

$$\int_0^{\infty} e^{-X^2} X^4 dX = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} A^{-5/2}$$

Thay giá trị tích phân từng phần vào phương trình (3.41) ta có kết quả là:

$$\bar{E}_d = \frac{3}{2} k_B T \tag{3.42}$$

Phương trình (3.42) nhận được trùng khớp hoàn toàn với phương trình (3.29).

Nếu coi nhiệt độ theo các phương là như nhau thì động năng trung bình tịnh tiến theo một phương là:

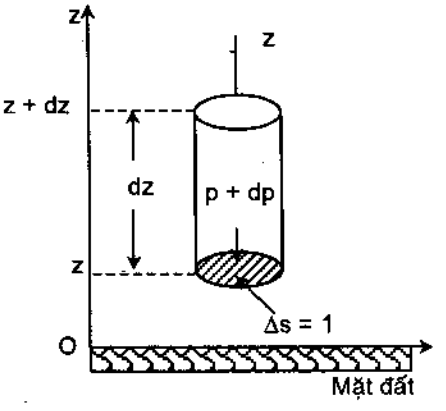
$$E_{dx} = E_{dy} = E_{dz} = \frac{1}{2} k_B T \tag{3.43}$$

3.6. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ PHÂN TỬ THEO THẾ NĂNG (ĐỊNH LUẬT BOLTZMANN)

3.6.1. Áp suất khí quyển trong trọng trường

Các kết quả nghiên cứu sự phân bố phân tử trong trường Trái Đất cho thấy :

Chuyển động nhiệt làm cho các phân tử phân bố đồng đều và lực trọng trường làm cho các phân tử bị kéo xuống mặt đất. Dưới tác dụng của 2 nguyên nhân trên làm cho mật độ các phân tử khí giảm dần theo chiều cao. Để chứng minh vấn đề này ta xét bài toán sau đây: xác định sự phân bố mật độ phân tử của một khối khí lý tưởng đặt trong trọng trường đều.



Hình 3.6. **Độ chênh lệch áp suất trong trọng trường đều**

Theo các nhận xét trên đây do các ngoại lực tác dụng (như lực trọng trường) nên áp suất của chúng thay đổi từ điểm này đến điểm khác. Chọn trục toạ độ Oz theo phương thẳng đứng và xét 2 điểm có độ cao là z

và z + dz. Xét một khối khí hình trụ có diện tích đáy Δs và chiều cao dz chứa dn phân tử khí như hình 3.6.

Gọi áp suất khí tác dụng lên đáy trên hình trụ là p thì áp suất tác dụng lên đáy dưới hình trụ sẽ là (p + dp). Hiệu áp suất giữa đáy trên và đáy dưới của hình trụ (trong hình 3.6) là:

$$p - (dp + p) = - dp$$

Áp suất này có giá trị đúng bằng trọng lượng khối khí (dG) có trong hình trụ chiều cao dz và đáy là ΔS. Chọn diện tích đáy hình trụ Δs = 1 đơn vị diện tích, ta có:

$$- dp = dG \tag{3.44}$$

Bây giờ ta cần tính trọng lượng cột khí dG. Giả thiết rằng, mật độ phân tử khí trong hình trụ là n_o thì số phân tử chứa trong cột khí là:

$$dn = \Delta S.dz.n_o = n_o dz \tag{3.45}$$

Gọi khối lượng một phân tử khí là m thì trọng lượng của toàn bộ số phân tử khí nằm trong hình trụ có chiều cao dz và đáy Δs = 1 đơn vị diện tích là:

$$dG = mg.dn = mgn_o.dz = - dp \tag{3.46}$$

Từ phương trình $p = n_o k_B T$ suy ra $n_o = \frac{p}{k_B T}$. Thay giá trị n_o vào phương trình (3.46), ta có:

$$dp = - mgp\frac{1}{k_B T}dz \tag{3.47}$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{k_B T}dz \tag{3.48}$$

Lấy tích phân cả hai vế của phương trình (3.47) ta được:

$$\int_{p(0)}^{p(z)} \frac{dp}{p} = -\int_0^z \frac{mg}{k_B T}dz \tag{3.49}$$

$$\ln\frac{p(z)}{p(0)} = -\frac{mgz}{k_B T} \tag{3.50}$$

Từ (3.50) ta có:

$$p(z) = p(0)\, e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \tag{3.51}$$

Phương trình (3.51) cho biết sự phân bố áp suất của khí quyển trong trọng trường ở độ cao z là p(z) và ở mặt đất là p(0). Biểu thức đã chứng minh áp suất của khí quyển trong trọng trường giảm theo hàm e mũ âm của độ cao z. Từ biểu thức này có thể suy ra $z \to \infty$ thì $p(z) \to 0$. Nghĩa là ở độ cao nào đó so với mặt đất, không gian ở đó là chân không. Nếu $z = 0$ (ở mặt đất) thì p(0) là áp suất lớn nhất của khí quyển trong trọng trường đều.

3.6.2. Định luật phân bố phân tử theo thế năng, định luật Boltzmann

Theo phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử: $p = n_0 k_B T$ nếu T = const thì p tỷ lệ với mật độ chất khí n_0.

Phương trình mô tả sự phân bố áp suất khí quyển trong trọng trường (3.51) ở trên cho ta thấy, nếu chất khí đặt trong một trường lực sẽ làm cho áp suất p thay đổi từ điểm này đến điểm khác. Như vậy nếu p thay đổi thì mật độ n_0 cũng thay đổi theo.

Gọi $n_0(0)$ là mật độ phân tử khí ứng với áp suất p(0) ở mặt đất và $n_0(z)$ là mật độ phân tử khí ứng với áp suất p(z) ở độ cao z.

Do p tỷ lệ với n_0 nên ta viết được tỷ lệ thức:

$$\frac{n_0(z)}{p(z)} = \frac{n_0(0)}{p(0)}$$

Suy ra:

$$n_0(z) = \frac{p(z) n_0(0)}{p(0)} \tag{3.53}$$

Thay $p(z) = p(0)e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$ vào phương trình (3.53) ta được:

$$n_0 = \frac{p(0)e^{-\frac{mgz}{k_B T}} n_0}{p(0)} = n_0(0)e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \tag{3.54}$$

Trong phương trình (3.54) hàm mũ e có giá trị: $mgz = E_t$ là thế năng của một phân tử có khối lượng m ở độ cao z trong trọng trường. Vậy:

$$n_0(z) = n_0(0)e^{-\frac{E_t}{k_B T}} \tag{3.55}$$

Đây là công thức mô tả sự phân bố phân tử theo thế năng của Boltzmann hay còn gọi là định luật phân bố Boltzmann.

Nếu gọi n(1) và n(2) là mật độ phân tử khí tại 2 vị trí bất kỳ trong trọng trường có thế năng tương ứng là E_{t1} và E_{t2} thì định luật Boltzmann được viết như sau:

$$\frac{n_0(1)}{n_0(2)} = e^{\frac{-E_{t1}+E_{t2}}{k_B T}} = e^{\frac{E_{t2}-E_{t1}}{k_B T}} \tag{3.56}$$

Từ phương trình (3.55) có thể rút ra nhận xét: Khi chất khí đặt trong trường lực thì nơi nào có thế năng càng nhỏ sẽ có mật độ phân tử càng lớn. Suy ra: đối với khí quyển thì mật độ phân tử ở sát mặt đất là lớn nhất khi đó ứng với mật độ phân tử lớn nhất thì áp suất khí quyển cũng lớn nhất như công thức (3.51) đã chứng minh.

BÀI TẬP VÍ DỤ

Ở nhiệt độ phòng (T = 300 K), khối lượng mol của ôxy μ = 0,0320kg/mol. Tính:

a) Tốc độ trung bình của phân tử khí ôxy ?

b) Giá trị vận tốc căn quân phương của phân tử khí ôxy ?

c) Tốc độ xác suất cực đại ?

Bài giải:

a) Áp dụng phương trình tính giá trị trung bình (số học) của vận tốc khi biết hàm phân bố F(v) ta có:

$$\bar{v} = \int_0^\infty v\bar{F}(v)dv$$

Thay hàm $F(v) = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi RT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v^2}{k_B T}} v^2$ vào phương trình tích phân ta tính được giá trị $\bar{v}$ là:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8(8,31J/mol.K)(300K)}{\pi.0,0320kg/mol}} = 445m/s$$

b) Bình phương vận tốc trung bình của các phân tử khí ôxy là:

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 F(v)dv = \frac{3RT}{\mu}$$

Vậy tốc độ căn quân phương là:

$$v = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3.8,31J/mol.(300K)}{0,0320kg/mol}} = 483m/s$$

c) Tốc độ xác suất cực đại ứng với giá trị cực trị của hàm F(v), nghĩa là tại điểm mà $\frac{dF(v)}{dv} = 0$.

Giải ra ta có:

$$v_{xs} = \sqrt{\frac{2.8,31J/mol.(300K)}{0,0320kg/mol}} = 395m/s$$

3.7. NHIỆT DUNG MOL CỦA CHẤT KHÍ LÝ TƯỞNG

Giả thiết rằng, khí lý tưởng là đơn nguyên tử do đó nội năng của khối khí chính bằng tổng động năng chuyển động tịnh tiến của các phân tử khí. Động năng chuyển động tịnh tiến trung bình của một phân tử riêng lẻ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và ở mục 3.4 (phương trình 3.30) tính được là:

$$\overline{E} = \frac{3}{2}k_B T$$

Như vậy nếu ta có n mol khí chứa $n.N_A$ phân tử khí thì nội năng của khối khí đó là:

$$E = n.N_A.\frac{3}{2}k_B T = n.(N_A k_B)\frac{3}{2}T = \frac{3}{2}nRT \qquad (3.57a)$$

Nếu xét cho một mol thì:

$$E = \frac{3}{2}k_B T \qquad (3.57b)$$

Từ phương trình (3.57b) có thể suy ra nhiệt dung mol của khí lý tưởng cho cả hai trường hợp đẳng tích và đẳng áp.

Đối với quá trình đẳng tích. Từ nguyên lý I ta có:

$$Q = \Delta E + A = \Delta E + p.\Delta V$$

Nhưng $\Delta V = 0$ nên $Q = \Delta E$, như vậy nhiệt lượng cung cấp cho hệ chính bằng sự thay đổi nội năng của hệ, mặt khác nhiệt lượng cung cấp cho hệ có $n = 1$ mol là:

$$Q = C_V.\, n.\, \Delta T = C_V.\, \Delta T.$$

Theo định nghĩa thì nhiệt dung đẳng tích của một mol sẽ là:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \qquad (3.58)$$

Đối với quá trình đẳng áp: nhiệt dung của khối khí được ký hiệu là C_P khi áp suất của khí không thay đổi.

Cũng từ nguyên lý I của nhiệt động lực học:

$$\Delta E = Q - A = Q - p.\Delta V$$

Với quá trình đẳng áp :

$p = const$ thì $\Delta E = Q - p.\Delta V$ và $Q = \Delta E + p.\Delta V$

Theo định nghĩa: $C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$ (áp dụng cho 1 mol chất khí) ta có:

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (3.59)$$

Thay $V = \frac{RT}{p}$ từ phương trình trạng thái của chất khí lý tưởng vào phương trình 3.59 ta được:

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + p\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}\right)_p = C_V + p\frac{R}{p}.\frac{\partial T}{\partial T}$$

hay: $$C_p = C_v + R \qquad (3.60)$$

Đây là công thức Mayer mô tả quan hệ giữa hai đại lượng C_v và C_p của khí lý tưởng.

Điều tiên đoán này của thuyết động học chất khí phù hợp tốt với thực nghiệm không chỉ cho các chất khí đơn nguyên tử mà còn cho tất cả các chất khí có khối lượng nhỏ được coi là khí lý tưởng.

BÀI TẬP VÍ DỤ

Nhúng một quả bóng chứa 5 mol khí hêli vào trong nước ở một độ sâu nào đó. Tăng nhiệt độ của nước lên 20 °C. Do áp suất thay đổi, quả bóng chứa hêli bị dãn ra. Tính:

a) Nhiệt lượng cung cấp cho hêli ?

b) Độ biến thiên nội năng của khí hêli ?

c) Công do khí hêli thực hiện do dãn nở ?

Bài giải:

a) Coi hêli là khí lý tưởng và sử dụng phương trình:

$$Q = nC_P.\Delta T$$

Ta có:

$$Q = n(C_V + R)\Delta T$$

Theo phương trình 3.58:

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

Và theo đầu bài: $\Delta T = 20^oC = 293K$ nên

$$Q = n\frac{5}{2}R.\Delta T = (5{,}00\ \text{mol}).(2{,}5).(8{,}31\text{J/mol.K}).(293\ \text{K})$$

$$= 30\ 435{,}375\ (\text{J}).$$

b) Sử dụng phương trình:

$$\Delta E = nC_V\ \Delta T$$

Ta tính được độ biến thiên nội năng của khí hêli.

Bởi vì độ biến thiên nội năng của một chất khí lý tưởng bị giữ trong một bình kín không phụ thuộc vào quá trình sinh ra sự thay đổi nhiệt độ của khối khí. Vậy:

$$\Delta E = (5{,}00\ \text{mol}).(1{,}5).(8{,}31\text{J/mol.K}).(293\text{K}) = 18\ 361{,}225(\text{J})$$

c) Công do khí hêli thực hiện được là:

$$A = Q - \Delta E = 30\ 435{,}375\text{J} - 18\ 361{,}225\text{J} = 12\ 074{,}15\text{J}.$$

3.8. THUYẾT NHIỆT DUNG CỔ ĐIỂN CỦA CHẤT KHÍ. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ NĂNG LƯỢNG ĐỀU THEO CÁC BẬC TỰ DO

3.8.1. Thuyết nhiệt dung cổ điển

3.8.1.1. Khái niệm bậc tự do của các phân tử khí

Muốn xây dựng một lý thuyết về nhiệt dung cần phải đưa vào mô hình cấu tạo nguyên tử và phân tử của hệ. Dựa vào đó ta tính được nội năng và từ nội năng có thể tính được nhiệt dung.

Có thể định nghĩa: Bậc tự do của một vật là số toạ độ độc lập cần thiết để xác định vị trí của vật đó trong không gian. Bậc tự do được ký hiệu là: f.

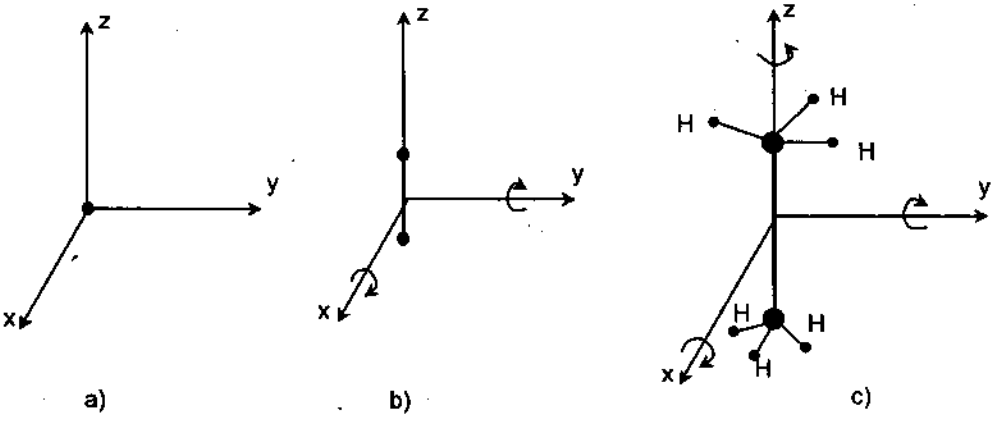
Bậc tự do của đơn nguyên tử: Một phân tử được cấu tạo bởi một hoặc nhiều nguyên tử. Nếu phân tử có một nguyên tử thì coi đó như một chất điểm, nó chỉ có chuyển động tịnh tiến, muốn xác định vị trí của nó trong không gian ta cần 3 toạ độ (x, y, z). Vậy nó có 3 bậc tự do (f = 3).

Ở đây bậc tự do biểu hiện cho khả năng tích trữ năng lượng độc lập do chuyển động tịnh tiến theo 3 chiều Ox, Oy, Oz. Tổng động năng là:

$$\frac{3}{2}k_BT=\left(\frac{1}{2}k_BT\right)_x+\left(\frac{1}{2}k_BT\right)_y+\left(\frac{1}{2}k_BT\right)_z \quad (3.61)$$

Bậc tự do của phân tử có 2 nguyên tử: Ngoài chuyển động tịnh tiến của khối tâm ứng với 3 bậc tự do còn có 2 bậc tự do của chuyển động quay ứng với hai trục vuông góc tích trữ năng lượng quay. Vậy bậc tự do của nó là: f = 3 + 2 = 5.

Bậc tự do của phân tử đa nguyên tử (≥ 3): Bậc tự do của các phân tử này sẽ là: f = 3 + 3 = 6 (3 bậc tự do ứng với chuyển động tịnh tiến và 3 bậc tự do ứng với chuyển động quay). Số bậc tự do được minh hoạ trong hình 3.7.



Hình 3.7. **Bậc tự do của các nguyên tử:**
a) Đơn nguyên tử ; b) Lưỡng nguyên tử ; c) Đa nguyên tử.

Bảng 3.3. **Một vài ví dụ về số bậc tự do của các phân tử có cấu tạo khác nhau**

		Số bậc tự do (f)			*Nhiệt dung mol dự đoán*	
Cấu tạo phân tử	Ví dụ	Tịnh tiến	Quay	Tổng	C_V	$C_P = C_V + R$
Đơn nguyên tử	He	3	0	3	3R/2	5R/2
Lưỡng nguyên tử	O_2	3	2	5	5R/2	7R/2
Đa nguyên tử	CH_4	3	3	6	3R	4R

3.8.1.2. Định luật phân bố đều năng lượng theo bậc tự do

Động năng chuyển động tịnh tiến của một phân tử có khối lượng m và vận tốc v trong không gian đã được xem xét trong mục 3.4 theo phương trình 3.30 là:

$$E_d = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{3}{2}k_BT \qquad (3.62)$$

Nếu các vận tốc chuyển động theo mọi phương như nhau: $v_x = v_y = v_z$ thì động năng của phân tử chuyển động được phân bố đều cho mọi phương. Nghĩa là:

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}mv_y^2 = \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}k_BT \qquad (3.63)$$

Như vậy năng lượng của nguyên tử được phân bố đều cho các bậc tự do và ứng với mỗi bậc tự do sẽ là $\frac{k_BT}{2}$. Từ đây có thể rút ra định luật như sau: *"Động năng trung bình của phân tử được phân bố đều theo các bậc tự do (f) và năng lượng ứng với mỗi bậc tự do là* $\frac{k_BT}{2}$*"*.

Định luật này là định luật phân bố đều năng lượng theo các bậc tự do (hay còn gọi là định luật Maxwell). Biểu thức của định luật là:

$$E = \frac{f}{2}k_BT \qquad (3.64)$$

Từ phương trình (3.64) có thể suy ra:

– Với chất khí đơn nguyên tử, động năng trung bình:

$$E = \frac{3}{2}k_BT$$

– Với chất khí lưỡng nguyên tử, động năng trung bình:

$$E = \frac{5}{2}k_BT$$

– Với chất khí đa nguyên tử, động năng trung bình:

$$E = \frac{6}{2}k_BT$$

3.8.1.2. Thuyết nhiệt dung cổ điển

Nội năng của 1 mol khí chính là tổng động năng của N_A phân tử. Theo biểu thức của định luật Maxwell (3.64) thì một phân tử khí có nội năng là $\frac{f}{2}k_BT$. Vậy nội năng của 1 mol khí là:

$$E = \frac{f}{2}k_BTN_A = \frac{f}{2}RT \qquad (3.65)$$

Từ phương trình (3.65) có thể tính nhiệt dung 1 mol chất khí cho các trường hợp đẳng tích và đẳng áp.

Nhiệt dung 1 mol khí (đẳng tích) là:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{f}{2}R$$

Nhiệt dung 1 mol khí (đẳng áp) là:

$$C_p = C_V + R = \frac{f}{2}R + R = \frac{f+2}{2}R$$

Áp dụng các biểu thức tính nhiệt dung C_V và C_p cho các chất khí lý tưởng.

Với khí đơn nguyên tử như He, Ar có f = 3 thì:

$$C_V = \frac{3R}{2} = 12{,}5\text{kJ/kmol.độ};\ C_p = \frac{5R}{2} = 20{,}8\text{kJ/kmol.độ}$$

Với khí 2 nguyên tử như CO, H_2 có f = 5

$$C_V = \frac{5R}{2} = 20{,}8\text{kJ/kmol.độ},\ C_p = \frac{7R}{2} = 29{,}1\text{kJ/kmol.độ}$$

Với khí đa nguyên tử có f = 6

$$C_V = 3R = 24{,}95\text{kJ/kmol.độ};\ C_p = 4R = 33{,}3\text{kJ/kmol.độ}$$

Thực nghiệm đã chứng minh các kết quả này tính cho phân tử đơn nguyên tử và lưỡng nguyên tử là phù hợp còn đối với phân tử đa nguyên tử là quá thấp.

***Bảng 3.4.* Nhiệt dung riêng của một số chất khí**

Cấu tạo phân tử	*Chất khí*	*Nhiệt dung đẳng tích C_v (J/mol.K)*
Đơn nguyên tử	Lý tưởng	12,5
	He	12,5
	Ar	12,6
Lưỡng nguyên tử	Lý tưởng	20,8
	N_2	20,7
	O_2	20,8
Đa nguyên tử	Lý tưởng	24,9
	NH_4	29,0
	CO_2	29,7

3.8.2. Công sinh ra trong quá trình đẳng nhiệt

Quá trình đẳng nhiệt là một quá trình T = const. Xét 1 mol khí dãn nở đẳng nhiệt từ trạng thái đầu (i) đến trạng thái cuối (f). Khi đó công mà hệ thực hiện được theo phương trình 2.4 là:

$$A = \int_{V_i}^{V_f} \frac{RT}{V} dV$$

Từ phương trình trạng thái pV = RT ta có $p = \frac{RT}{V}$

Thay giá trị p vào phương trình trên ta có:

$$A = \int_{V_i}^{V_f} pdV = RT \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad (3.66a)$$

Nếu hệ nhiệt động có n mol chất khí thì công mà hệ thực hiện được là:

$$A = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad (3.66b)$$

Nếu $V_f > V_i$ thì $A > 0$ ứng với quá trình dãn nở khí đẳng nhiệt.

Nếu $V_f < V_i$ thì $A < 0$ ứng với quá trình nén khí đẳng nhiệt.

3.9. SỰ DÃN NỞ ĐOẠN NHIỆT CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG (Q = 0)

3.9.1. Phương trình đoạn nhiệt Poisson

Trong phần này chúng ta thiết lập phương trình đoạn nhiệt của chất khí lý tưởng. Trên cơ sở đó tính công sinh ra trong quá trình dãn nở đoạn nhiệt.

Theo nguyên lý I:

$$\Delta E = Q - A$$

Do quá trình là đoạn nhiệt (Q = 0) nên:

$$\Delta E = - A = - pdV$$

Vì quá trình đoạn nhiệt là quá trình xảy ra vô cùng chậm hoặc hết sức nhanh nên sự biến thiên nội năng là rất nhỏ và có thể viết dưới dạng vi phân:

$$dE = - pdV \qquad (3.67)$$

Mặt khác sự biến thiên nội năng của một mol khí lý tưởng có liên quan đến nhiệt dung theo phương trình:

$$dE = C_v dT \qquad (3.68)$$

Từ hai phương trình trên ta rút ra

$$dT = \frac{-pdV}{C_v} \tag{3.69}$$

Mặt khác từ phương trình trạng thái của 1 mol chất khí lý tưởng: $pV = RT$ lấy vi phân của phương trình ta được:

$$pdV + Vdp = RdT \tag{3.70}$$

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{R} \tag{3.71}$$

So sánh phương trình (3.69) và (3.71) ta có:

$$\frac{pdV + Vdp}{R} = -\frac{pdV}{C_v} \tag{3.72}$$

hay:

$$\frac{pdV}{R} + \frac{pdV}{C_v} = -\frac{Vdp}{R} \tag{3.73}$$

$$pdV\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{C_v}\right) = -\frac{Vdp}{R} \text{ hoặc: } pdV\left(\frac{C_v + R}{C_v}\right) = -Vdp \tag{3.74}$$

Vì: $C_V + R = C_p$ nên:

$$pdV\frac{C_p}{C_v} = -Vdp \tag{3.75}$$

hoặc

$$\frac{C_p}{C_v}.\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \tag{3.76}$$

Đặt $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ đại lượng này được gọi là chỉ số đoạn nhiệt. Thay giá trị này vào phương trình (3.76) ta có:

$$\gamma\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \tag{3.77}$$

Tích phân hai vế của phương trình (3.77) ta được

$$\gamma \ln V + \ln p = \text{const} \text{ hoặc } \ln V^{\gamma} + \ln p = \text{const}$$

hoặc:

$$pV^{\gamma} = \text{const} \tag{3.78a}$$

Đây là phương trình đoạn nhiệt hay còn gọi là phương trình Poisson.

So sánh phương trình Poisson với phương trình đẳng nhiệt $pV = \text{const}$ ta thấy trong phương trình Poisson có $\gamma > 1$ nên phương trình đoạn nhiệt

biểu diễn trên giản đồ p – V cũng là một hyperbol nhưng có độ dốc hơn phương trình đẳng nhiệt.

Có thể viết phương trình đoạn nhiệt theo biến số T và V như sau:

Từ phương trình trạng thái của khí lý tưởng: pV=RT ta có:

$$p = \frac{RT}{V}$$

Thay giá trị này vào phương trình (3. 78a) ta có:

$$p = \frac{RT}{V}.V^{\gamma} = \text{const}$$

hay:
$$T.V^{\gamma-1} = \text{const} \qquad (3.78b)$$

Nếu chất khí biến đổi từ trạng thái đầu (i) tới trạng thái cuối (f) thì:

$$T_i\, V^{\gamma-1} = T_f\, V_f^{\gamma-1} = \text{const} \qquad (3.78c)$$

3.9.2. Công sinh ra trong quá trình đoạn nhiệt

Nếu dãn nở khí trong quá trình đoạn nhiệt thì công sinh ra khi hệ đi từ trạng thái đầu (i) đến trạng thái cuối (f) là $A = \int_{V_i}^{V_f} pdV$. Từ phương trình Poisson ta rút ra: $p = \frac{const}{V^{\gamma}}$, thay vào phương trình tích phân ở trên và thay:

$$pV^{\gamma} = \text{const} = p_i V_i^{\gamma} = p_f V_f^{\gamma}$$

ta có:
$$A = \int_i^f \frac{\text{const}}{V^{\gamma}} dV = \frac{\text{const}}{1-\gamma}\left[\frac{1}{V_f^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_i^{\gamma-1}}\right] = \frac{1}{1-\gamma}(p_f V_f - p_i V_i)$$

Theo các phương trình: $p_i V_i = RT_i$ và $p_f V_f = RT_f$ ta có:

$$A = \frac{R}{\gamma - 1}(T_f - T_i) \qquad (3.79a)$$

Vì $R = C_p - C_V$ và $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ nên:

$$A = C_V(T_f - T_i) \qquad (3.79b)$$

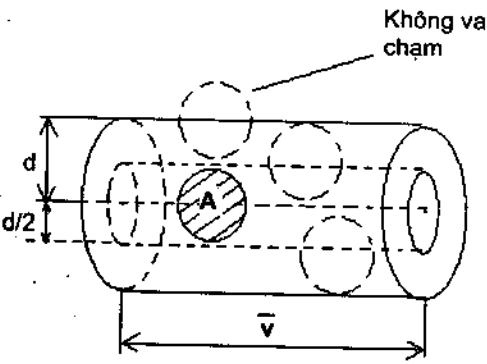
3.9.3. Quãng đường tự do trung bình của các phân tử

Khi tham gia chuyển động nhiệt, các phân tử khí va chạm nhau. Thông thường vận tốc chuyển động của các phân tử rất khác nhau. Ở nhiệt độ

phòng tốc độ của các phân tử khí từ 100m/s đến 1000m/s. Như vậy giữa hai va chạm các phân tử có một quãng đường tự do. Có thể định nghĩa: Quãng đường giữa hai va chạm liên tiếp của các phân tử gọi là quãng đường tự do (λ).

Do tính chất chuyển động hỗn loạn của các phân tử nên quãng đường tự do của từng phân tử rất khác nhau. Vì vậy, ta không thể tính được đoạn đường tự do của từng phân tử mà phải tính đoạn đường tự do trung bình của chúng ($\bar{\lambda}$).

Giả sử có một phân tử khí (A) có dạng hình cầu đường kính d và va chạm giữa phân tử này với phân tử khác là hoàn toàn đàn hồi. Cho rằng phân tử A chuyển động còn các phân tử khác đứng yên và phân tử chuyển động với tốc độ trung bình là $\bar{v}$. Với:



Hình 3.8. **Tính quãng đường tự do trung bình của phân tử**

$$\bar{v} = \sum_{i=1}^{n} \frac{v_i}{n}$$

Ở đây n là số quãng đường tự do của các phân tử đồng thời cũng chính là số lần va chạm của phân tử trong cùng một thời gian và v_i là vận tốc của các phân tử từ 1 đến n.

Gọi $\bar{Z}$ là số va chạm trung bình trong một đơn vị thời gian của một phân tử thì đoạn đường tự do trung bình của phân tử được định nghĩa là:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} \qquad (3.80)$$

Nếu giả thiết rằng chỉ phân tử A chuyển động với tốc độ $\bar{v}$ và các phân tử khác đứng yên thì trong một đơn vị thời gian ($\Delta t = 1$) phân tử A sẽ đi được một quãng đường là:

$$s = \bar{v}\Delta t = \bar{v} \qquad (III81)$$

Nghĩa là phân tử A đi được đoạn đường đúng bằng vận tốc trung bình của nó trong một đơn vị thời gian và nó va chạm với tất cả các phân tử có tâm nằm cách tâm của nguyên tử A một khoảng nhỏ hơn d. Nói cách khác phân tử A sẽ va chạm với tất cả các phân tử nằm trong hình trụ bán kính d (đường kính 2d) và chiều dài là $s = \bar{v}$. Thể tích hình trụ này là:

$$V = \pi d^2 s = \pi d^2 \bar{v} \tag{3.82}$$

Như vậy: số va chạm trung bình trong một đơn vị thời gian ($\bar{Z}$) đúng bằng số phân tử có tâm nằm trong hình trụ chiều dài $\bar{v}$ và diện tích đáy là πd^2. Nghĩa là, nếu chất khí có mật độ phân tử là n_o thì:

$$\bar{Z} = n_o V = n_o \pi d^2 \bar{v} \tag{3.83}$$

Kết quả trên chỉ đúng với giả thiết phân tử A chuyển động, còn các phân tử khác đứng yên. Trong thực tế các phân tử khác cũng chuyển động. Vậy: số lần va chạm sẽ nhiều hơn. Người ta đã chứng minh được rằng nếu các phân tử khí tuân theo phân bố Maxwell thì số va chạm $\bar{Z}$ tỷ lệ với $\sqrt{2}$ n_o. Vì vậy phương trình (3.83) phải lấy giá trị:

$$\bar{Z} = n_0 V = n_0 \pi d^2 \bar{v} \tag{3.84}$$

Thay $\bar{Z}$ vào phương trình (3.80). Ta có:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\sqrt{2} n_o \pi d^2 \bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{n_o \pi d^2} \tag{3.85}$$

Theo phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử các chất khí: $n_0 = \frac{p}{k_B T}$ nên đoạn đường tự do trung bình của các phân tử khí sẽ là:

$$\bar{\lambda} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \tag{3.86}$$

Nhận xét: Trong phương trình (3.86) nếu T = const thì $\bar{\lambda}$ = const/p; Vậy $\bar{\lambda}$ tỷ lệ nghịch với p và khi p = const thì $\bar{\lambda}$ tỷ lệ thuận với T.

Người ta đã xác định được một vài giá trị $\bar{\lambda}$ ở nhiệt độ T = 273K như sau:

p (mmHg)	760	1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}
$\bar{\lambda}$ (mét)	7.10^{-8}	5.10^{-5}	5.10^{-3}	0,5	50

Ở mặt biển: $\bar{\lambda} \approx 10^{-7}$m.

Ở độ cao 100km: $\bar{\lambda} \approx 0{,}16$m.

Ở độ cao 300km: $\bar{\lambda} \approx$ 20km = 20.000m.

2. Tính công thực hiện do tác nhân bên ngoài bởi quá trình nén đẳng nhiệt một mol khí ôxy từ thể tích 22,4 lít ở 0°C, áp suất 1atm đến thể tích 16,8 lít.

3. Áp suất (p), thể tích (V) và nhiệt độ (T) của một chất liên hệ với nhau theo công thức: $p = \frac{AT - BT^2}{V}$. Tính công thực hiện được khi nhiệt độ của chất đó biến thiên từ T_1 đến T_2 và áp suất giữ nguyên.

4. Một bọt khí nổi lên đến mặt nước, nơi đó có nhiệt độ 20°C. Coi nhiệt độ của khí bằng với nhiệt độ môi trường xung quanh. Tính thể tích của bọt không khí khi nó vừa tới sát mặt nước.

5. Xét một khối khí lý tưởng cho trước. Hãy so sánh các đường đẳng áp, đẳng tích, đẳng nhiệt trên:

   a) Giản đồ p – V.

   b) Giản đồ p – T.

   c) Giản đồ V –T.

   d) Các đường cong đó phụ thuộc vào khối lượng khí cho trước như thế nào ?

6. Nhiệt độ và áp suất của bầu khí quyển mặt trời là $2{,}0.10^6$K và 0,0300Pa. Tính tốc độ căn quân phương của các điện tử tự do (khối lượng = $9{,}11.10^{-31}$kg)

7. Tính tốc độ căn quân phương của nguyên tử He ở 100K. Biết khối lượng phân tử gam của heli là 4,00g/mol.

8. Một bình lập phương có cạnh 10cm đựng khí ôxy ở 273K và áp suất 1,00atm. Tính tỷ số:

   a) Biến thiên thế năng hấp dẫn của một phân tử ôxy khi rơi từ độ cao của hộp.

   b) Động năng tịnh tiến trung bình của ôxy.

9. Chứng minh rằng phương trình trạng thái của khí lý tưởng $pV = nRT$ có thể viết theo một trong các dạng sau:

   a) $p = \rho\frac{RT}{M}$ trong đó ρ là khối lượng riêng của khí và M là khối lượng phân tử gam.

   b) $pV = Nk_BT$ trong đó N là số hạt khí (có thể là nguyên tử hay phân tử).

10. Ở độ cao 2500 km so với mặt đất, mật độ của khí quyển cỡ 1 phân tử/cm^3. Tính:

a) Quãng đường tự do trung bình (biết $d = 2{,}0.10^{-8}$)

b) Giải thích ý nghĩa trong điều kiện này.

11. Quãng đường tự do trung bình của các phân tử khí agôn là $\overline{\lambda_A} = 9{,}9.10^{-6}$cm và của nitơ là $\overline{\lambda_N} = 27{,}5.10^{-6}$cm ở 20 °C và áp suất 75cmHg. Tính:

a) Tỷ số đường kính hiệu dụng của agôn và ôxy ?

b) Tính giá trị quãng đường tự do trung bình ở –40°C và 75cmHg ?

12. Cung cấp 20,9J nhiệt lượng cho thể tích một khối khí lý tưởng là $50cm^3$ làm nó trở thành $100cm^3$ với áp suất không đổi là 1atm. Tính:

a) Độ biến thiên nội năng của chất khí đó ?

b) Giả sử lượng khí là 2.10^{-3}mol thì nhiệt dung C_V và C_P của khí là bao nhiêu ?

13. Một khối khí lý tưởng lưỡng nguyên tử 4,0 mol bị làm tăng nhiệt độ thêm 60 K khi áp suất không đổi. Tính:

a) Nhiệt lượng cung cấp cho khí là bao nhiêu ?

b) Độ biến thiên nội năng của khí ?

c) Công mà khí thực hiện được ?

d) Động năng tịnh tiến của khối khí là bao nhiêu ?

14. Nén đoạn nhiệt một khối khí lý tưởng từ p = 1atm, $V = 1{,}0.10^6$lít, T = 0°C tới $p = 10^5$atm, $V = 10^3$ lít.

a) Đó là khí đơn nguyên tử, lưỡng nguyên tử hay đa nguyên tử ?

b) Nhiệt độ sau khi nén là bao nhiêu ?

c) Có bao nhiêu mol khí ?

d) Tổng động năng tịnh tiến của mỗi mol trước và sau khi nén ?

e) Tỷ số bình phương vận tốc trung bình trước và sau khi nén ?

15. Một chất khí lý tưởng bị nén từ thể tích $3m^3$ tới $1{,}8m^3$ ở áp suất và nhiệt độ không đổi là $25N/m^2$ và 300K. Nhiệt lượng bị mất đi trong quá trình đó là 75J. Tính ?

a) Độ biến thiên nội năng của chất khí ?

b) Nhiệt độ của chất khí sau khi nén ?

16. Dãn nở một khối khí lý tưởng từ trạng thái đầu có $T_1 = 300K$, $p_1 = 32atm$ khi đó thể tích tăng từ $V_1 = 1{,}01lít$ đến $V_2 = 4{,}0lít$. Tính T_2, p_2 khi:

a) Quá trình là đẳng nhiệt.

b) Quá trình là đoạn nhiệt (với khí đơn nguyên tử).

c) Quá trình là đoạn nhiệt (với khí lưỡng nguyên tử).

17. Một chất khí lý tưởng ở áp suất ban đầu p_o cho dãn nở tự do theo quá trình đoạn nhiệt tới thể tích cuối cùng bằng 3 lần thể tích ban đầu. Tính ?

a) Áp suất của chất khí sau khi dãn nở tự do là bao nhiêu ?

b) Sau đó khí được nén đoạn nhiệt chậm trở lại thể tích ban đầu. Áp suất của khí sau khi nén là $(3,0)^{1/3}\, p_o$. Xác định chất khí này là đơn nguyên tử, lưỡng nguyên tử hay đa nguyên tử ?

c) Động năng trung bình của một phân tử khí ở trạng thái cuối thay đổi thế nào so với trạng thái đầu.

18. Một khối khí lý tưởng có trạng thái ban đầu là V_o, p_o, T_o cho dãn nở khí đến thể tích V_1 trong các trường hợp.

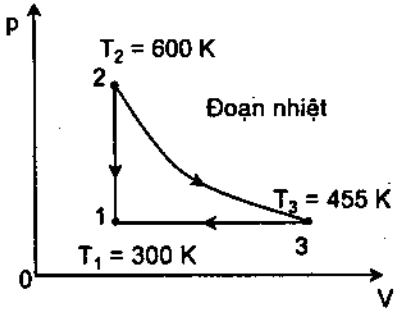
a) Áp suất không đổi.

b) Nhiệt độ không đổi.

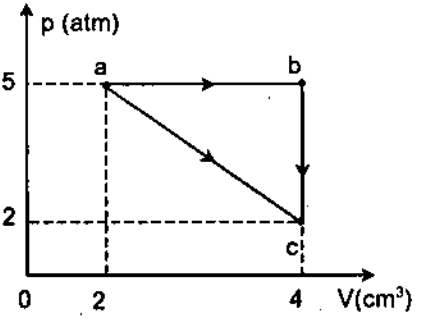
c) Dãn nở đoạn nhiệt.

Vẽ đồ thị các trường hợp đó trên giản đồ p – V. Trong trường hợp nào Q là lớn nhất. Trong trường hợp nào độ biến thiên nội năng (ΔE) nhỏ nhất ?

19. Một máy nhiệt chuyển 1,0 mol khí lý tưởng đơn nguyên tử theo chu trình như hình 3.9. Tính:



Hình 3.9



Hình 3.10

a) Nhiệt lượng (Q), độ biến thiên nội năng (ΔE) và công thực hiện (A) với mỗi quá trình và toàn chu trình.

b) Nếu tại điểm 1 có áp suất là p_1 = 1atm. Hãy tìm áp suất và thể tích ở các điểm 2 và 3 (1atm = $1,013.10^5$Pa và R = 8,31J/mol.K).

20. Một mol khí lưỡng nguyên tử chuyển từ trạng thái a đến trạng c theo hai quá trình như hình 3.10. Tại A khí có nhiệt độ 1200 K. Tính ?

a) Độ biến thiên nội năng trong quá trình chuyển trạng thái a → c.

b) Nhiệt lượng cung cấp cho khí từ a → c.

c) Nhiệt lượng cung cấp cho khí chuyển từ a → b → c.

TÓM TẮT CHƯƠNG 3

1. Thuyết động học phân tử các chất khí, số Avôgađrô

Dựa trên cơ sở các phân tử khí luôn luôn chuyển động hỗn loạn và không ngừng, thuyết động học phân tử các chất khí cho biết mối liên hệ giữa tính chất vi mô và vĩ mô của các phân tử khí thông qua các đại lượng áp suất, nhiệt độ, tốc độ phân tử, động năng v.v...

Tất cả các phân tử và nguyên tử đều tham gia vào chuyển động nhiệt. Một mol của một chất khí chứa $6,02.10^{23}$ nguyên tử hoặc phân tử của một chất được gọi là số Avôgađrô, ký hiệu là:

$$N_A = 6,02.10^{23} \text{ đơn vị cơ bản/mol.}$$

2. Hiện tượng khuếch tán trong chất lỏng và chất khí

Hai hiện tượng này có cùng một bản chất là các phân tử của một chất nào đó đi vào khoảng cách giữa các phân tử của một chất khác.

3. Mô hình cơ học của chất khí lý tưởng

Mô hình cơ học của khí lý tưởng đã dự đoán một điều quan trọng là vận tốc trung bình của các phân tử và nguyên tử tỷ lệ với căn bậc hai của T.

Trạng thái của khí lý tưởng được mô tả bằng phương trình: pV= nRT.

4. Áp suất và nhiệt độ

Đây là những phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử các chất khí. Các phương trình này mô tả mối quan hệ giữa các đại lượng áp suất, nhiệt độ với vận tốc chuyển động của các phân tử khí. Các biểu thức đó là:

$$p = \frac{1}{3} m n_0 \overline{v^2} \quad \text{và} \quad T = \frac{1}{3} \mu \frac{\overline{v^2}}{R}$$

Với $v_{max} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ là vận tốc căn quân phương của các phân tử khí.

Các phương trình này minh chứng một luận điểm của mô hình cơ học các chất khí đó là: $\overline{v} \sim \sqrt{T}$.

5. Động năng trung bình

Một phân tử khí lý tưởng khi chuyển động có động năng chuyển động tịnh tiến trung bình là: $\overline{E}_d = \frac{3}{2}k_B T$.

6. Định luật phân bố phân tử theo vận tốc Maxwell

Chọn một hàm xác suất F(v) sao cho F(v)dv biểu thị số các phân tử có vận tốc nằm trong khoảng xác định (v, v+dv). Hàm phân bố đó là $F(v) = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu.v^2}{2RT}} v^2$. Từ phương trình này có thể tính được 3 loại vận tốc trong chất khí đó là vận tốc trung bình ($\overline{v}$); vận tốc xác suất cực đại (v_{max}) và vận tốc căn quân phương ($\sqrt{\overline{v^2}}$).

Sử dụng hàm phân bố xác suất Maxwell ta có thể tính được động năng chuyển động tịnh tiến trung bình của một phân tử khí là $\frac{3}{2}k_B T$.

7. Định luật Boltzman

Định luật Boltzman nói về sự phân bố áp suất khí quyển và mật độ các phân tử khí trong trọng trường đều theo chiều cao.

$$p(z) = p(0)\, e^{\frac{-mgz}{k_B T}} \text{ và } n_0(z) = n(0)e^{\frac{-mgz}{k_B T}} = n(0)e^{-\frac{E_t}{k_B T}}$$

Theo định luật này thì áp suất ở mặt đất p(0) là lớn nhất và tương ứng với nó mật độ phân tử khí phân bố ở mặt đất n(0) cũng là lớn nhất. Định luật này còn gọi là định luật phân bố vận tốc theo thế năng.

8. Nhiệt dung mol của chất khí lý tưởng

Trong quá trình đẳng tích, nhiệt dung đẳng tích của một mol chất khí được định nghĩa: $C_v = \frac{1}{m}.\frac{Q}{\Delta T}$ với $m = 1$ mol, Q là nhiệt lượng truyền cho hoặc lấy đi của chất khí đó và ΔT là độ biến thiên nhiệt độ. Nếu hệ không sinh công thì độ biến thiên nội năng ΔE chính là Q, vì vậy $C_V = \frac{1}{m}\frac{\Delta E}{\Delta T}$.

Trong trường hợp chất khí tiến hành một quá trình nhiệt động ở áp suất không đổi thì nhiệt dung được gọi là nhiệt dung đẳng áp (C_P). Mối liên hệ

giữa C_V và C_P được biểu diễn bằng phương trình Mayer $C_P = C_V + R$ (với R = 8,31 J/mol.K) được gọi là hằng số khí.

9. Định luật phân bố năng lượng đều theo các bậc tự do

Bậc tự do của các nguyên tử đó biểu hiện khả năng có thể tích trữ năng lượng độc lập của nó (ký hiệu là f). Năng lượng ứng với mội bậc tự do là $\frac{1}{2}k_BT$ cho mỗi nguyên tử và định luật phân bố năng lượng đều theo các bậc tự do là:

$$E = \frac{1}{2}fnRT$$

Với chất khí đơn nguyên tử thì f = 3, chất khí lưỡng nguyên tử f = 5 và chất khí đa nguyên tử thì f = 6. Từ định luật này ta tính được các giá trị C_V và C_P của chất khí lý tưởng. Các giá trị này phù hợp khá tốt với thực nghiệm trong các trường hợp f = 3 và f = 5. Còn trường hợp f = 6 thì giá trị thu được là quá nhỏ.

Mở rộng vấn đề: Các giá trị của $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ phụ thuộc vào nhiệt độ là bằng chứng minh hoạ bản chất lượng tử của quá trình chuyển động quay trong phân tử và nguyên tử. Ở nhiệt độ cao C_V là hằng số đúng với dự đoán của định luật phân bố năng lượng đều và phù hợp với đường cong thu được từ thực nghiệm. Nhưng ở nhiệt độ thấp, các phân tử và nguyên tử dao động chậm hơn, vì vậy va chạm giữa chúng không đủ mạnh để gây ra chuyển động quay nên nhiệt dung phụ thuộc nhiệt độ là một hàm phức tạp.

10. Công sinh ra trong quá trình dãn nở đẳng nhiệt

Quá trình dãn nở đẳng nhiệt được thực hiện khi nhiệt độ của chất khí lý tưởng không đổi và thể tích thay đổi từ V_i đến V_f cho nên:

$$A = V = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

11. Phương trình đoạn nhiệt (còn gọi là phương trình Poisson)

Quá trình đoạn nhiệt là quá trình chất khí lý tưởng chịu sự biến đổi thể tích khi nhiệt lượng cung cấp cho hệ Q=0. Phương trình biểu diễn mối liên hệ giữa thể tích và áp suất là: $PV^\gamma = const$; $(\gamma = \frac{C_P}{C_V})$. Phương trình này cũng có thể mô tả theo mối liên hệ giữa T và V: $T.V^{\gamma-1} = const$.

Công mà hệ thực hiện trong quá trình này là:

$$A = \frac{1}{\gamma - 1}(p_f V_f - p_i V_i) = \frac{R}{\gamma - 1}(T_f - T_i) = C_V(T_f - T_i)$$

12. Quãng đường tự do trung bình của các phân tử khí

Đó là quãng đường trung bình giữa hai va chạm liên tiếp.

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_o} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

$\bar{\lambda}$ tỷ lệ thuận với nhiệt độ và tỷ lệ nghịch với áp suất của chất khí (d là đường kính của một phân tử khí).

CHƯƠNG 4

CÁC HIỆN TƯỢNG ĐỘNG HỌC TRONG CHẤT KHÍ

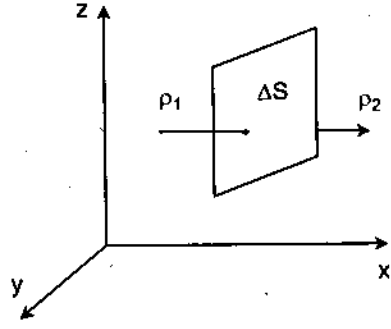
4.1. CÁC HIỆN TƯỢNG TRUYỀN

Các phân tử khí luôn tham gia chuyển động, hỗn loạn và không ngừng. Vận tốc của chúng phụ thuộc vào nhiệt độ. Trong quá trình chuyển động, chúng va chạm nhau, truyền động năng và năng lượng cho nhau để đưa hệ đến cân bằng nhiệt độ. Nếu mật độ ban đầu không đồng nhất thì quá trình chuyển động sẽ làm cho mật độ chất khí đồng đều. Có thể cho rằng: mọi quá trình xuất hiện khi có chuyển động nhiệt được gọi là các hiện tượng truyền. Tuỳ theo các đặc tính của các quá trình truyền mà ta chia ra thành các quá trình khuếch tán, quá trình nội ma sát và quá trình truyền nhiệt. Các kết quả thực nghiệm đã xác nhận biểu thức của các định luật có liên quan đến các hiện tượng này.

4.1.1. Quá trình khuếch tán

Quá trình khuếch tán được hiểu là một quá trình truyền các phân tử chất khí từ chỗ này đến chỗ kia làm cho chúng đồng nhất về mật độ và áp suất.

Theo quan niệm trên thì: trong quá trình khuếch tán đã có sự truyền khối lượng từ chỗ này đến chỗ kia thông qua chuyển động nhiệt. Nếu gọi khối lượng khí là ΔM đã truyền qua diện tích ΔS trong thời gian Δt. Khối lượng khí này được chuyển từ nơi có mật độ cao (ρ_1) đến nơi có mật độ thấp (ρ_2) làm cho chúng đồng nhất về mật độ và áp suất. Các phân tử khí được truyền theo phương vuông góc với ΔS (hình 4.1).



Hình 4.1. Quá trình khuếch tán

Giả sử các phân tử khí được truyền theo phương x khi đó $\rho = \rho(x)$. Nếu $\rho_1 > \rho_2$ thì đại lượng đặc trưng cho sự thay đổi mật độ là đạo hàm $\frac{\partial \rho}{\partial x}$ (hoặc gradρ). Đại lượng này chỉ sự biến thiên khối lượng trên một đơn vị độ dài theo phương (x). Thực nghiệm cho thấy rằng:

"Khối lượng khí (ΔM) truyền qua diện tích (ΔS) tỷ lệ với diện tích ΔS, với thời gian (Δt) và độ biến thiên khối lượng trên 1 đơn vị độ dài ($\frac{\partial \rho}{\partial x}$) theo phương vuông góc với ΔS". Đây là định luật thực nghiệm mô tả quá trình khuếch tán (còn gọi là định luật Fick).

Biểu thức của định luật là:

$$\Delta M = -D.\Delta S.\Delta t \frac{\partial \rho}{\partial x} \tag{4.1}$$

Trong đó D là hệ số khuếch tán và dấu (−) cho biết quá trình khuếch tán xảy ra theo phương giảm dần của mật độ.

Đơn vị của D là: $[D] = m^2/s$.

Thuyết động học phân tử đã chứng minh rằng:

$$D \approx \frac{1}{3}\bar{v}.\bar{\lambda} \sim \frac{1}{p}T^{3/2} \tag{4.2}$$

D tỷ lệ thuận với đoạn đường tự do trung bình và vận tốc trung bình của các phân tử.

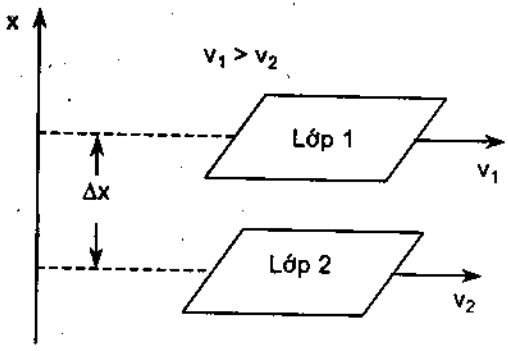
D tỷ lệ nghịch với áp suất và tỷ lệ thuận $T^{3/2}$. Như vậy áp suất càng nhỏ và nhiệt độ càng cao thì quá trình khuếch tán càng mạnh.

Ở những nhiệt độ cao chất khí có thể khuếch tán qua cả kim loại.

Hệ số khuếch tán (D) thực chất là khối lượng khí khuếch tán trong 1 đơn vị thời gian qua một đơn vị diện tích, khi độ biến thiên khối lượng trên một đơn vị độ dài là 1.

4.1.2. Quá trình nội ma sát

Quá trình nội ma sát là quá trình truyền làm cho chất khí ở



Hình 4.2. Quá trình nội ma sát

nhiều lớp có vận tốc khác nhau, đồng nhất về vận tốc chuyển động theo một phương xác định.

Hiện tượng này xảy ra khi có hai hoặc nhiều lớp khí (hoặc lỏng) chuyển động với vận tốc song song nhưng độ lớn khác nhau. Kết quả là lớp chuyển động nhanh bị kéo chậm lại, lớp chuyển động chậm được kéo nhanh lên và trên mặt tiếp xúc giữa hai lớp khí đã xuất hiện một lực. Lực xuất hiện đó được gọi là lực nội ma sát.

Gọi Δx là khoảng cách giữa 2 lớp khí có vận tốc v_1 và v_2 (hình 4.2). Trong quá trình chuyển động theo cùng một phương sẽ xuất hiện các phân tử khí ở hai lớp khí nhảy sang nhau. Số phân tử khí từ lớp 1 sang lớp 2 bằng số phân tử khí từ lớp 2 sang lớp 1. Như vậy, ở mặt tiếp xúc giữa hai lớp khí, số phân tử khí ở lớp chuyển động nhanh có động năng lớn hơn truyền cho lớp chuyển động chậm thông qua va chạm. Các phân tử khí ở lớp chuyển động chậm nhận thêm năng lượng và chuyển động nhanh lên, còn lớp chuyển động nhanh thì bị mất năng lượng nên chuyển động chậm lại. Điều này dẫn đến hiện tượng giữa hai lớp xuất hiện các lực nội ma sát. Thực nghiệm chứng tỏ rằng:

"*Lực nội ma sát (ΔF) tỷ lệ với diện tích tiếp xúc (ΔS) giữa hai lớp khí và độ biến thiên vận tốc* $\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial x}\right)$ *theo phương vuông góc với* ΔS". Đó là định luật Newton. Biểu thức của định luật là:

$$\Delta F = -\eta \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} \Delta S \qquad (4.3)$$

Trong đó η là hệ số ma sát có đơn vị làkg/ms hoặc Ns/m^2, η phụ thuộc vào bản chất khối khí. Dấu (–) trong phương trình (4.3) cho biết lực nội ma sát có chiều chuyển động ngược với chiều chuyển động định hướng của các lớp khí.

Thuyết động học phân tử đã chứng minh rằng:

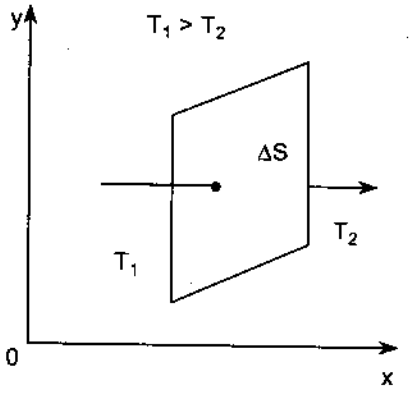
$$\eta = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \rho = D\rho \qquad (4.4)$$

Ý nghĩa của hệ số nội ma sát: phương trình (4.4) có $\bar{v}$ và $\bar{\lambda}$ đều phụ thuộc vào nhiệt độ (T) cho nên η phụ thuộc vào T. Khi nhiệt độ tăng η cũng tăng. Ở đây η không phụ thuộc vào áp suất. Nếu chọn $\Delta s = 1$, $\frac{\partial \bar{v}}{\partial x} = 1$ thì $\Delta F = \eta$. Vậy η chính là lực tác dụng lên một đơn vị diện tích giữa hai lớp khí chuyển động khác nhau một đơn vị vận tốc khi cách nhau một đơn vị độ dài.

4.1.3. Quá trình truyền nhiệt

Quá trình truyền nhiệt lượng làm cho chất khí đồng nhất về nhiệt độ được gọi là quá trình truyền nhiệt (hoặc quá trình dẫn nhiệt).

Quá trình truyền nhiệt xảy ra khi có sự chênh lệch nhiệt độ trong hệ, khi đó dòng nhiệt truyền từ nơi có nhiệt độ cao đến nơi có nhiệt độ thấp. Bản chất của quá trình này là do chuyển động nhiệt của các phân tử ở nơi có nhiệt độ cao dịch chuyển đến nơi có nhiệt độ thấp và ngược lại. Các phân tử ở nơi có nhiệt độ cao truyền năng lượng cho các phân tử ở nơi có nhiệt độ thấp thông qua va chạm, làm cho phân tử có nhiệt độ thấp nóng lên còn phân tử có nhiệt độ cao thì lạnh đi. Như vậy, đã có sự truyền nhiệt lượng từ nơi có nhiệt độ cao đến nơi có nhiệt độ thấp thông qua va chạm của các phân tử khí trong chuyển động nhiệt. Sự biến thiên nhiệt độ theo phương x được đặc trưng bằng đại lượng $\frac{\partial T}{\partial x}$ hoặc (gradT).



Hình 4.3. **Quá trình dẫn nhiệt**

Thực nghiệm xác nhận rằng "Nhiệt lượng truyền qua (ΔQ) một diện tích (ΔS) tỷ lệ với ΔS, với thời gian truyền nhiệt (Δt) và độ biến thiên nhiệt độ (gradT) theo phương vuông góc với ΔS". Đó là định luật Fourier về quá trình truyền nhiệt. Biểu thức của định luật là:

$$\Delta Q = -\chi \frac{\partial T}{\partial x} \Delta S.\Delta t \qquad (4.5)$$

Trong đó χ là hệ số truyền nhiệt và có đơn vị là [J/m.độ.s].

Dấu (−) trong biểu thức biểu thị nhiệt lượng truyền theo chiều từ nơi có nhiệt độ cao tới nơi có nhiệt độ thấp (hình 4.3).

Thuyết động học phân tử đã chứng minh rằng hệ số truyền nhiệt có giá trị:

$$\chi = \frac{1}{3}\rho \bar{v} \bar{\lambda} C_v = D\rho C_v = \eta C_v \qquad (4.6)$$

Ý nghĩa của hệ số truyền nhiệt: Phương trình (4.6) cho biết χ chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Nếu chọn Δs = 1 đơn vị diện tích, Δt = 1 đơn vị thời gian và $\frac{\partial T}{\partial x} = 1$ thì: $|\Delta Q| = |\eta|$. Nghĩa là: Hệ số truyền nhiệt chính là nhiệt

lượng truyền qua một đơn vị thời gian khi nhiệt độ biến thiên trên một đơn vị độ dài là 1 độ.

Chú ý: Các định luật thực nghiệm trên đây chỉ cho phép xác định các hệ số D, η, χ nhưng chưa cho biết các hệ số này phụ thuộc vào chuyển động của các phân tử và bản chất của chúng. Thuyết động học phân tử đã chứng minh điều đó.

Các hệ số truyền η, χ có thể xác định bằng thực nghiệm. Từ các hệ số truyền nhiệt như η, χ ta có thể tính được đường kính hiệu dụng của phân tử, nguyên tử. Ví dụ: Biết $\eta = \frac{1}{3}\rho.\bar{v}.\bar{\lambda}$ và giá trị của $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$, $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_o}$,

$\rho = m.n_0$, $m = \frac{\mu}{N_A}$ suy ra:

$$d = \sqrt{\frac{2}{3N_A\eta}\sqrt{\frac{RT\mu}{\pi^3}}}$$

Tương tự như vậy: biết χ ta suy ra được: $d = \sqrt{\frac{2}{3N_A\chi}\sqrt{\frac{R^3T}{\mu\pi^3}}}$.

4.1.4. Phương trình truyền

Trong các phương trình mô tả các quá trình khuếch tán, nội ma sát và truyền nhiệt trên đây cho chúng ta thấy các phương trình có dạng giống nhau, do đó có thể biểu diễn chung cho một dạng phương trình như sau:

$$\Delta G = k\frac{\partial H}{\partial x}\Delta S.\Delta t \qquad (4.7)$$

Phương trình này gọi là phương trình truyền. Ở đây ΔG có thể là các đại lượng như: khối lượng khí, nhiệt lượng, lực nội ma sát và $\frac{\partial H}{\partial x}$ có thể là các đại lượng tương ứng như khối lượng riêng trong quá trình khuếch tán, vận tốc trong quá trình nội ma sát và nhiệt độ trong quá trình truyền nhiệt.

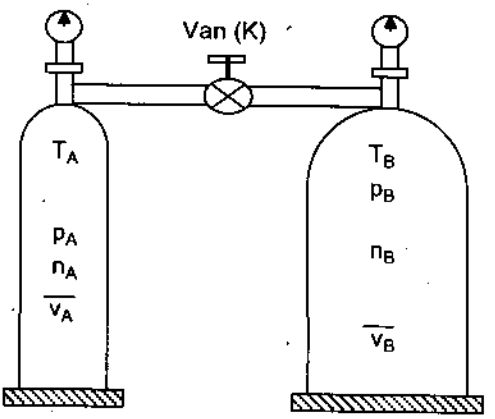
Còn k là hệ số tỷ lệ đóng vai trò hệ số khuếch tán (D), hệ số nội ma sát (η) và hệ số truyền nhiệt (χ) trong các trường hợp đã trình bày ở trên.

4.2. TÍNH CHẤT CỦA KHÍ Ở ÁP SUẤT RẤT THẤP

Nếu hạ áp suất của chất khí xuống thấp tới mức quãng đường tự do trung bình của phân tử khí bằng hay lớn hơn kích thước của bình chứa thì tính chất của nó cũng thay đổi. Xét một số tính chất đặc biệt.

4.2.1. Hiện tượng phóng lưu

Có 2 bình A và B đựng 2 chất khí khác nhau đều có áp suất rất thấp là p_A và p_B. Hai bình nối với nhau qua van K (hình 4.4).



Hình 4.4. Hiện tượng phóng lưu

a) Giả thiết rằng nhiệt độ 2 bình như nhau ($T_A = T_B$). Gọi n_A là số phân tử trên 1 đơn vị thể tích ở bình A, n_B là số phân tử trên 1 đơn vị thể tích ở bình B, $\vec{v}_A$ và $\vec{v}_B$ là vận tốc trung bình của các phân tử khí ở hai bình A và B.

Mở van K, số phân tử khí chuyển qua 1 đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian từ bình A sang B là $kn_A\overline{v}_A$ và từ B sang A là $kn_B\overline{v}_B$ (với k là hệ số tỷ lệ). Hai luồng khí chuyển qua nhau nhưng không va chạm nhau. Sự "chảy" của chất khí như vậy gọi là hiện tượng phóng lưu. Hiện tượng này dừng lại khi số phân tử chuyển qua 2 bình trong 1 đơn vị thời gian là bằng nhau.

b) Trường hợp nhiệt độ hai bình khác nhau ($T_A \neq T_B$)

Tính áp suất (p) và nhiệt độ (T) khi cân bằng.

Ở trạng thái cân bằng ta có: $n_A\overline{v}_A = n_B\overline{v}_B$ (Tức là số phân tử khí chuyển từ bình A qua bình B bằng nhau).

Theo phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử ta có: $p = n_0 k_B T$ nên

$$\begin{cases} n_A = \dfrac{p_A}{k_B T_A}; n_B = \dfrac{p_B}{k_B T_B} \\ \overline{v}_A = \sqrt{\dfrac{8RT_A}{\pi\mu}}; \overline{v}_B = \sqrt{\dfrac{8RT_B}{\pi\mu}} \end{cases} \tag{4.8}$$

Ta có: $$\frac{p_A}{T_A}\sqrt{T_A} = \frac{p_B}{T_B}\sqrt{T_B} \text{ hay } p_A = p_B\sqrt{\frac{T_A}{T_B}} \tag{4.9}$$

Từ đây suy ra, trong trường hợp ($T_A \neq T_B$), khác với trường hợp áp suất thường là: ở trạng thái cân bằng vẫn có sự chênh lệch về áp suất, và độ chênh lệch nhiệt độ càng lớn thì độ chênh lệch áp suất càng lớn.

4.2.2. Hiện tượng truyền nhiệt của chất khí ở áp suất thấp và ứng dụng

Ở áp suất thấp đoạn đường tự do trung bình của các phân tử bằng hay lớn hơn kích thước bình chứa, cho nên các phân tử trong quá trình chuyển động chỉ va chạm với thành bình mà không va chạm nhau. Do đó, sự biến đổi động lượng và sự trao đổi nhiệt chỉ xảy ra khi va chạm với thành bình và sự truyền nhiệt mang tính trực tiếp.

Áp suất càng thấp, số phân tử đập vào thành bình càng ít, do đó sự truyền nhiệt càng kém. Khi đó, hệ số truyền nhiệt phụ thuộc vào áp suất.

Hiện tượng chất khí dẫn nhiệt kém ở áp suất thấp được ứng dụng để chế tạo các bình cách nhiệt 2 lớp: Dewar. Áp suất giữa 2 lớp của bình chứa phải nhỏ để sao cho quãng đường tự do trong bình ($\overline{\lambda}$) của các phân tử khí lớn hơn khoảng cách giữa hai lớp vỏ bình (d). Các bình này được dùng để đựng các chất lỏng nóng hoặc lạnh hơn môi trường. Do cơ chế truyền nhiệt kém như đã trình bày ở trên, nên các bình có cách nhiệt bằng lớp khí áp suất thấp (hoặc chân không) giữ nhiệt được lâu hơn (ví dụ như: phích đựng nước nóng hoặc nước đá, bình chứa nitơ lỏng v.v...).

4.2.3. Sự chảy của chất khí ở áp suất rất thấp

Ở áp suất rất thấp, sự chảy của chất khí tuân theo phương trình Knútxen. Nếu gọi V là thể tích khí truyền qua ống trong một đơn vị thời gian, d là đường kính của ống dẫn cho khí chảy qua, ρ là khối lượng riêng của chất khí ở áp suất là 10^{-1}Pa, l là chiều dài của ống dẫn khí và p_1 và p_2 là áp suất ở hai đầu ống dẫn thì phương trình Knútxen có dạng:

$$V = \frac{1}{6l}\sqrt{\frac{2\pi}{\rho}}d^3(p_1 - p_2) \qquad (4.10)$$

Đặt $\Omega = \frac{1}{6l}\sqrt{\frac{2\pi}{\rho}}d^3$ là đại lượng đặc trưng cho khả năng dẫn khí của một ống cho trước. Nó chính là thể tích khí chảy qua ống trong 1 đơn vị thời gian khi hiệu áp suất giữa hai đầu ống dẫn là $\Delta p = 10^{-1}$ Pa, thì đại lượng nghịch đảo của nó là: $\Phi = \frac{1}{\Omega}$ được gọi là sức cản của ống dẫn khí.

Thực tế cho thấy sức cản của một dãy ống ghép liên tiếp bằng tổng sức cản của từng ống. Sức cản của ống tỷ lệ nghịch bậc ba với đường kính của

ống dẫn $\Phi \sim \frac{1}{d^3}$ nên trong các hệ thống dẫn khí, muốn giảm sức cản của ống dẫn, trong thực tế ta phải tăng đường kính ống dẫn để khí lưu thông nhanh hơn.

4.3. PHƯƠNG PHÁP TẠO CHÂN KHÔNG CAO

Các ứng dụng trong khoa học, kỹ thuật và trong đời sống có rất nhiều trường hợp cần có chân không cao. Việc tạo ra chân không cao là một nhu cầu cần thiết cho các ứng dụng đó.

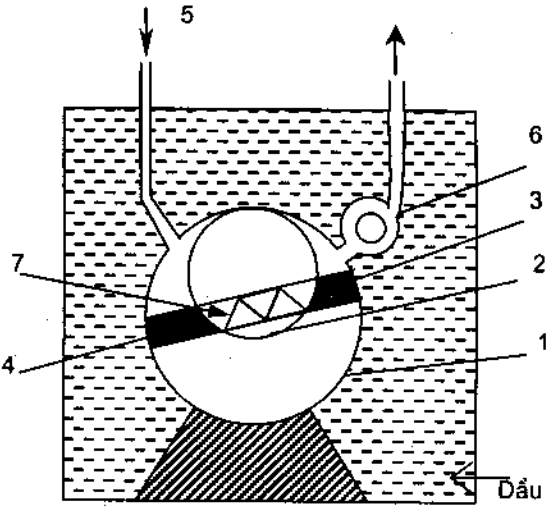
Có nhiều phương pháp để tạo ra chân không cao. Một trong các phương pháp đó là dùng các bơm chân không. Đại lượng đặc trưng chung cho các bơm chân không là vận tốc hút khí của bơm, đó là thể tích khí mà bơm hút được trong một đơn vị thời gian. Đại lượng này cho biết mức chân không đạt được khi sử dụng bơm chân không.

4.3.1. Một số loại bơm chân không thông dụng

a) Bơm cơ học

Là loại bơm hoạt động dưới áp suất khí quyển. Chân không đạt được cỡ $10^{-1} \div 10^{-2}$Pa.

Cấu tạo của bơm cơ học được minh hoạ trên hình 4.5 bao gồm: ngoài cùng là một ống hình trụ rỗng (1), phía trong là một khối trụ đặc nhẩn (2). Hai ống trụ đặt lệch tâm nhau và tiếp xúc nhau. Hai lá gạt (3) và (4) luôn tiếp xúc với thành trong ống trụ rỗng nhờ lò xo nén (7).



Hình 4.5. **Sơ đồ cấu tạo bơm cơ học**

Toàn bộ bơm nhúng trong ngập dầu để tránh không khí lọt vào (nên còn gọi là bơm dầu).

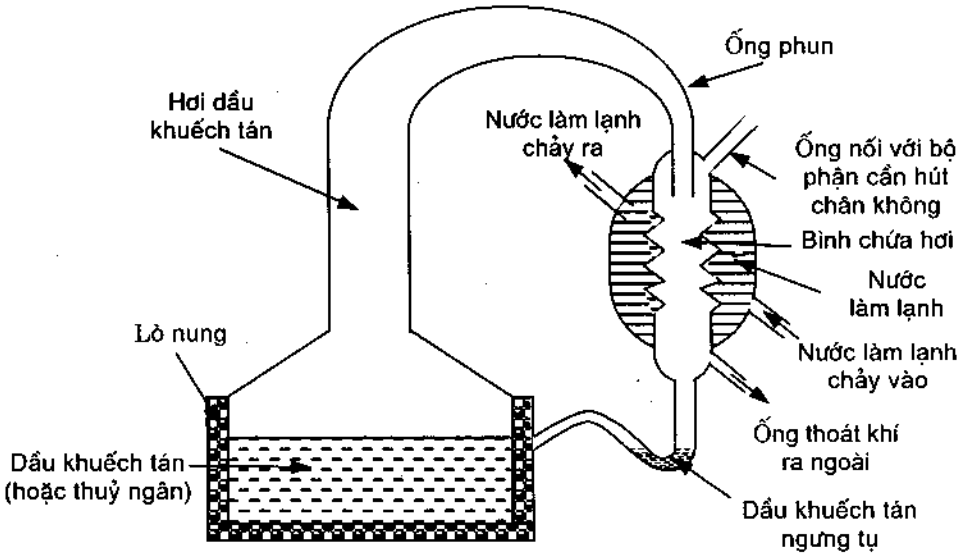
Bơm hoạt động được là nhờ một mô tơ kéo khối trụ đặc làm quay các lá gạt (3) và (4), khí lần lượt được hút vào bơm theo ống (5) và thoát ra ngoài qua ống thoát (6).

Có thể mắc nối tiếp nhiều bơm dầu với nhau để nâng cao độ chân không.

b) Bơm khuếch tán

• *Cấu tạo và hoạt động*

Một bình đựng dầu khuếch tán (hoặc thuỷ ngân). Phía dưới là lò đốt cho dầu (hoặc Hg) bốc thành hơi. Hơi dầu (hoặc Hg) phun qua ống phun vào một bình chứa hơi, bình này được làm lạnh bằng H_2O hoặc không khí đủ lạnh để làm cho hơi dầu (hoặc Hg) ngưng tụ lại. Khi ngưng tụ, hơi thuỷ ngân nhả ra lượng không khí đã hấp phụ trước đó vào bình chứa, khí này được hút ra ngoài. Lượng dầu (hoặc Hg) ngưng tụ sẽ dồn trở lại bình chứa ban đầu và lại được nung nóng để bốc hơi. Quá trình cứ tiếp tục như vậy (hình 4.6).



***Hình 4.6.* Sơ đồ cấu tạo bơm khuếch tán**

• *Hoạt động của bơm khuếch tán nhờ hai hiện tượng cơ bản:*

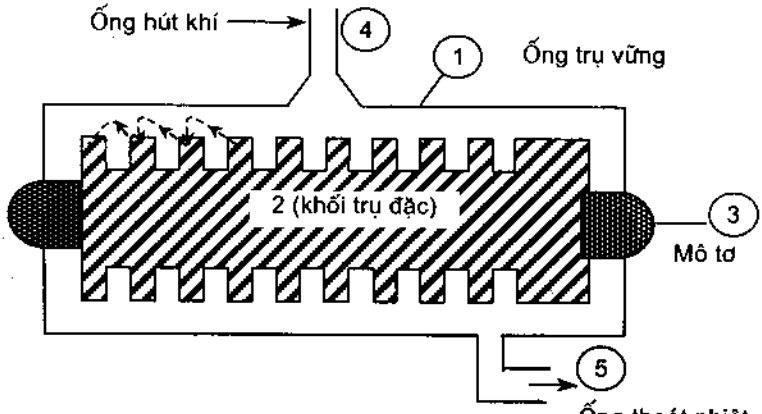
Hiện tượng khuếch tán khí ở áp suất thấp: Nhờ bơm dầu (cơ học) tạo chân không ban đầu ở bộ phận cần hút, nên từ đó khí dễ dàng khuếch tán qua ống nối vào luồng hơi dầu (hoặc Hg) và thoát ra từ ống phun. Áp suất càng thấp hiện tượng khuếch tán càng xảy ra nhanh.

Hiện tượng hấp phụ khí: Hơi dầu (hoặc Hg) phụt mạnh qua ống phun kéo theo khí khuếch tán từ bộ phận cần hút chân không. Khí được các giọt dầu (hoặc Hg) nhỏ li ti hấp phụ trên bề mặt. Khi chuyển động xuống dưới, dầu (hoặc Hg) đọng thành giọt ngày càng to hơn làm cho số phân tử khí bị hấp phụ bay ra khỏi giọt dầu (hoặc Hg) và thoát ra theo ống thoát khí. Còn các giọt dầu (hoặc Hg) quay trở về bình chứa ban đầu..

Bơm khuếch tán được dùng nhiều trong các phòng thí nghiệm nhằm phục vụ nghiên cứu. Nó có thể tạo được chân không đến 10^{-6}Pa.

c) Bơm phân tử

• *Cấu tạo gồm:* Phía ngoài là một ống trụ rỗng (1) và phía trong là khối trụ đặc có xẻ các rãnh xoắn ốc trên bề mặt sâu cỡ 1 ÷ 2 mm (2). Một môtơ gắn vào để làm quay khối trụ đặc (3), ống hút khí (4) được nối với bộ phận cần hút chân không (hình 4.7).



***Hình 4.7.* Sơ đồ cấu tạo bơm phân tử**

• *Hoạt động của bơm phân tử:* nhờ vào hiện tượng khuếch tán khí và hiện tượng kéo theo các phân tử khí từ bình cần hút chân không khuếch tán qua ống hút khí (4) đến đập vào các rãnh của khối trụ đặc (2). Do khối trụ đặc quay nhanh nên các phân tử khí bật ra với góc lớn hơn góc đập vào. Phân tử bật ra lại đập trở lại ống trụ rỗng rồi lại đập vào khối trụ đặc với góc đập lớn hơn. Quá trình cứ tiếp tục như vậy và làm cho các phân tử khí bị "cuốn" ra ngoài theo ống thoát (5).

Sử dụng bơm phân tử có thể cho áp suất đạt đến $10^{-3} \div 10^{-4}$Pa. Tuy nhiên, việc lắp ráp loại bơm này rất phức tạp.

d) Bơm ion

Sử dụng loại bơm ion có thể tạo được chân không cao cỡ $10^{-8} \div 10^{-9}$Pa.

• *Nguyên tắc hoạt động:* Buồng hút các phân tử khí vào được đặt trong từ trường. Do các điện tử trong điện trường và từ trường bắn phá các phân tử khí làm chúng bị ion hoá. Sau đó, các ion này được các lá kim loại hấp thụ. Tốc độ hút khí của bơm này rất nhỏ.

4.3.2. Một vài phương pháp xác định chân không

Muốn đo chân không cao ta phải dùng các loại áp kế. Một số loại áp kế thường được sử dụng như sau:

a) Áp kế Máclêốt

Đó là loại áp kế có hình chữ U chứa thuỷ ngân. Dựa vào mức chênh lệch thuỷ ngân ở hai nơi có áp suất khác nhau để đo mức chân không tại nơi cần đo. Trước khi đo, áp suất khí được khuếch đại nhiều lần. Giới hạn đo của loại khí áp kế này từ $100 - 10^{-2}$Pa.

b) Áp kế rung

Nguyên tắc hoạt động dựa vào dao động tắt dần của một vật tỷ lệ với áp suất trong môi trường khí. Giới hạn đo của khí áp kế này từ $10 - 10^{-3}$Pa.

c) Khí áp kế điện

Hoạt động dựa trên nguyên tắc dòng điện giới hạn chạy qua khối khí bị ion hoá phụ thuộc vào vào áp suất khối khí. Còn áp kế Pirani dựa vào sự phụ thuộc của hệ số dẫn nhiệt vào áp suất. Giới hạn đo của khí áp kế này từ: $1 - 10^{-7}$Pa.

TÓM TẮT CHƯƠNG 4

1. Hiện tượng truyền

Mọi quá trình xuất hiện khi có chuyển động nhiệt gọi là các quá trình truyền. Bản chất của các hiện tượng truyền là đưa một hệ nhiệt động vào trạng thái cân bằng. Ví dụ: Quá trình khuếch tán, quá trình nội ma sát, quá trình truyền nhiệt v.v...

2. Quá trình khuếch tán

Là quá trình các phân tử khí chuyển từ nơi có mật độ cao tới nơi có mật độ thấp làm cho hệ đồng nhất về mật độ và áp suất. Khối lượng các phân tử khí chuyển từ nơi có mật độ cao ρ_1 tới nơi có mật độ thấp hơn ρ_2 là:

$$\Delta M = -D\Delta S\Delta t\frac{\partial \rho}{\partial x}$$

với ΔS là diện tích và Δt là thời gian chất khí chuyển qua, D gọi là hệ số khuếch tán.

3. Quá trình nội ma sát

Là quá trình truyền làm cho chất khí chuyển động ở nhiều lớp có vận tốc khác nhau đồng nhất về mặt vận tốc theo một phương. Như vậy giữa các lớp

khí có vận tốc khác nhau xuất hiện lực nội ma sát có phương ngược lại với hướng chuyển động của khối khí và có giá trị là: $\Delta F = -\eta \frac{\partial v}{\partial x} \Delta S$ với ΔS là diện tích tiếp xúc giữa hai lớp khí và $\frac{\partial v}{\partial x}$ là độ biến thiên vận tốc theo phương x vuông góc với ΔS.

4. Quá trình truyền nhiệt

Là quá trình truyền nhiệt lượng làm cho hệ đồng nhất về nhiệt độ. Khi trong hệ có sự chênh lệch nhiệt độ, dòng nhiệt truyền từ nơi có nhiệt độ cao tới nơi có nhiệt độ thấp thông qua va chạm của các phân tử. Nhiệt lượng truyền qua diện tích ΔS trong thời gian Δt tuân theo định luật Fourier:

$$\Delta Q = -\chi \Delta S \frac{\partial T}{\partial x} \Delta t$$

với χ là hệ số truyền nhiệt và $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)$ là sự biến thiên nhiệt độ trên một đơn vị độ dài theo phương truyền nhiệt.

Thuyết động học phân tử các chất khí đã chứng minh rằng các hệ số khuếch tán (D), nội ma sát (η) và truyền nhiệt (χ) liên quan đến nhau theo phương trình:

$$\chi = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} C_v = D \rho C_v = \eta C_v$$

Các hiện tượng nêu trên có thể mô tả bằng phương trình truyền chung có dạng:

$$\Delta G = k. \frac{\partial H}{\partial x} . \Delta S . \Delta t$$

Với ΔG có thể là các đại lượng ΔM; ΔF và ΔQ, k đóng vai trò hệ số tỷ lệ như D, η và χ, H là các đại lượng biến thiên theo phương truyền (x) như ρ, v và T.

5. Tính chất khí ở áp suất thấp

Khi quãng đường tự do trung bình của các phân tử khí bằng hay lớn hơn kích thước trong bình chứa thì chất khí có những tính chất đặc biệt như: chúng gây ra hiện tượng phóng lưu, hiện tượng truyền nhiệt kém ở áp suất thấp.

6. Ở áp suất thấp

Chất khí dẫn nhiệt rất kém. Người ta ứng dụng hiện tượng này để chế tạo các bình hai lớp cách nhiệt bằng chân không để bảo quản các chất lỏng lạnh như nitơ lỏng, ôxy lỏng, hêli lỏng hoặc lưu giữ nước nóng.

7. Các phương pháp tạo chân không cao

Người ta sử dụng các hệ bơm chân không để tạo ra chân không cao. Một hệ bơm chân không thông thường gồm bơm cơ học và bơm khuếch tán.

Bơm cơ học hoạt động trong môi trường và áp suất thường, nhưng chỉ đạt được chân không cỡ $10^{-1} \div 10^{-3}$Pa. Bơm khuếch tán chỉ hoạt động ở áp suất thấp và nhờ sự hấp thụ khí. Bơm khuếch tán đạt được chân không cỡ $10^{-4} \div 10^{-6}$Pa.

Muốn đạt được chân không cao hơn người ta mắc nối tiếp bơm cơ học và bơm khuếch tán để tạo thành một hệ.

Ngoài ra còn có loại bơm phân tử và bơm ion. Bơm ion có khả năng tạo chân không cao đến 10^{-9}Pa nhờ sự hấp thụ các phân tử khí dư bị ion hoá.

Đo chân không bằng các dụng cụ gọi là áp kế. Các loại áp kế thường dùng là áp kế Máclêốt, áp kế rung và áp kế điện. Giới hạn của phép đo là $1 \div 10^{-7}$Pa.

CHƯƠNG 5

NGUYÊN LÝ THỨ II NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC. ENTROPY

5.1. MỘT VÀI HẠN CHẾ CỦA NGUYÊN LÝ THỨ I

Bản chất của nguyên lý I chính là định luật bảo toàn và biến hoá năng lượng. Mọi quy trình vĩ mô đều phải tuân theo nguyên lý I. Ngược lại, một quá trình vĩ mô phù hợp với nguyên lý I vẫn có thể không xảy ra trong thực tế. Hãy xét một vài ví dụ:

a) Đặt 2 vật nóng và lạnh tiếp xúc với nhau. Hệ quả là chúng truyền nhiệt lượng cho nhau. Theo nguyên lý I: nhiệt lượng vật này toả ra bằng nhiệt lượng vật kia thu vào, quá trình truyền nhiệt ngừng lại khi hai vật có sự cân bằng nhiệt với nhau. Bên trong hệ xảy ra sự truyền nhiệt từ vật nóng sang vật lạnh hoặc từ vật lạnh sang vật nóng đều phù hợp với nguyên lý I. Nhưng trong thực tế, nhiệt chỉ truyền từ vật nóng sang vật lạnh hơn mà thôi.

b) Một hòn đá có khối lượng m đưa lên độ cao h, tại đây nó có thế năng $E_t = mgh$. Thả hòn đá rơi xuống tự do, thế năng biến thành động năng $mgh = \frac{mv_0^2}{2} = E_đ$. Khi chạm đất, do va chạm, động năng đã biến thành nhiệt năng (Q) và sinh công (A). Ngược lại, xét quá trình chạy ngược chiều: hòn đá có khối lượng m nằm trên mặt đất, ta cho nó một nhiệt lượng Q và công A đúng bằng $\frac{mv^2}{2}$ như lúc hòn đá chạm đất thì theo nguyên lý I, hòn đá có thể nhảy lên độ cao h ban đầu với vận tốc là v. Trong thực tế quá trình này không xảy ra.

c) Một thanh kim loại có nhiệt độ hai đầu khác nhau, sau một khoảng thời gian truyền nhiệt, thanh kim loại có nhiệt độ đồng đều. Hiện tượng này tuân theo nguyên lý I. Ngược lại nếu thanh kim loại có nhiệt độ đồng đều nhau, không bao giờ tự nhiên một đầu nóng lên còn đầu kia lạnh đi.

Nghĩa là chiều ngược lại không thể xảy ra trong thực tế mặc dù nguyên lý thứ I của nhiệt động lực học vẫn cho phép.

Các ví dụ trên đã đưa đến một kết luận là:

1. Nguyên lý thứ I không cho biết chiều diễn biến của một quá trình nhiệt động, mà trong thực tế nhiều quá trình chỉ diễn biến theo một chiều duy nhất mà thôi.

2. Nguyên lý thứ I cho biết quá trình chuyển hoá công và nhiệt là tương đương và có thể chuyển hoá lẫn nhau (Q = A). Nhưng thực tế: công có thể biến hoàn toàn thành nhiệt nhưng nhiệt không thể biến hoàn toàn thành công.

3. Nguyên lý thứ I không đề cập đến chất lượng nhiệt của nguồn nhiệt. Trong thực tế, nhiệt lượng lấy ở môi trường có nhiệt độ cao có chất lượng cao hơn nhiệt lượng lấy ở môi trường có nhiệt độ thấp (ví dụ nhiệt lượng lấy từ 1 kg than đá khác nhiệt lượng lấy từ 1 kg gỗ).

Như vậy, nếu chỉ dựa vào nguyên lý thứ I thì rất nhiều vấn đề trong thực tế không giải thích được. Nguyên lý II sẽ bổ sung những hạn chế trên đây. Nguyên lý II cho biết quá trình nào có thể xảy ra theo chiều thuận và quá trình nào có thể xảy ra theo chiều nghịch. Nguyên lý II cùng với nguyên lý I tạo thành một hệ thống lý luận chặt chẽ làm cơ sở cho việc nghiên cứu các hiện tượng trong lĩnh vực nhiệt động lực học.

Trong kỹ thuật, nguyên lý II đóng vai trò cực kỳ quan trọng trong việc chế tạo máy, đặc biệt là các động cơ nhiệt, máy lạnh v.v...

5.2. QUÁ TRÌNH THUẬN NGHỊCH VÀ BẤT THUẬN NGHỊCH

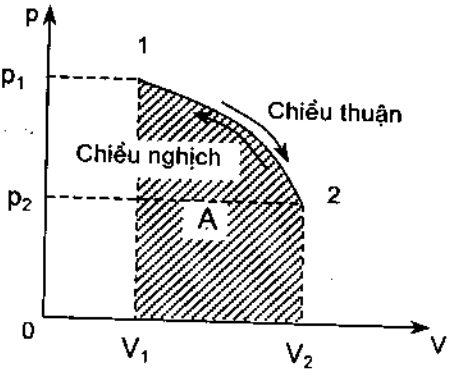
Trong các ví dụ ở trên ta thấy rằng, thực tế rất nhiều trường hợp, các hiện tượng nhiệt động học chỉ xảy ra theo một chiều duy nhất đó là chiều thuận. Chiều ngược lại được gọi là chiều nghịch. Nhưng cũng có một số hiện tượng có thể xảy ra theo cả hai chiều như nhau. Vật lý học phân ra làm 2 quá trình: Quá trình thuận nghịch là các quá trình nhiệt động học xảy ra cả hai chiều hoàn toàn như nhau, và quá trình bất thuận nghịch là quá trình nhiệt động chỉ xảy ra theo một chiều duy nhất. Từng quá trình này mang những đặc trưng riêng mà ta sẽ xét sau đây.

5.2.1. Quá trình thuận nghịch

Có thể định nghĩa quá trình thuận nghịch như sau: Một quá trình nhiệt động mà hệ biến đổi từ trạng thái 1 sang trạng thái 2, sau đó hệ có thể tiến

hành theo chiều ngược lại và trong quá trình ngược đó hệ đi qua tất cả các trạng thái trung gian như trong quá trình thuận.

Quá trình thuận nghịch được mô tả trên giản đồ p – V như hình 5.1. Người ta thường quy ước: Chiều thuận là chiều diễn biến quá trình theo chiều quay của kim đồng hồ và gọi là chiều dương (+). Còn chiều nghịch là chiều ngược chiều quay của kim đồng hồ và gọi là chiều âm (–).



Hình 5.1. **Quá trình thuận nghịch**

Trên hình 5.1 ta thấy: đường biểu diễn hai quá trình thuận – nghịch hoàn toàn trùng nhau. Ở đây: Công A (là diện tích gạch chéo trên giản đồ pV) mà hệ nhận được trong quá trình nghịch bằng công (A) do hệ cung cấp cho bên ngoài trong quá trình thuận. Công này được đánh dấu dưới đường cong $1 \rightarrow 2$ và cũng là diện tích $(12V_2V_1 1)$.

Kết thúc quá trình thuận – nghịch, hệ trở lại nguyên vị trí ban đầu nghĩa là trạng thái đầu và trạng thái cuối trùng nhau cho nên nội năng của hệ không thay đổi. Do đó, nhiệt lượng mà hệ nhận vào trong quá trình thuận bằng nhiệt lượng toả ra trong quá trình nghịch (hay $Q^{\text{nhận}}_{(2-1)} = Q^{\text{toả ra}}_{(1-2)}$), và công mà hệ nhận vào trong quá trình thuận bằng công hệ sinh ra trong quá trình nghịch.

Ta nhận thấy: Sau một quá trình thuận – nghịch, hệ trở lại vị trí ban đầu, công và nhiệt trong quá trình đó được bảo toàn. Vì vậy, môi trường xung quanh không xảy ra một biến cố nào. Nói cách khác, sau khi hoàn thành một quá trình thuận – nghịch, môi trường xung quanh không bị biến đổi gì.

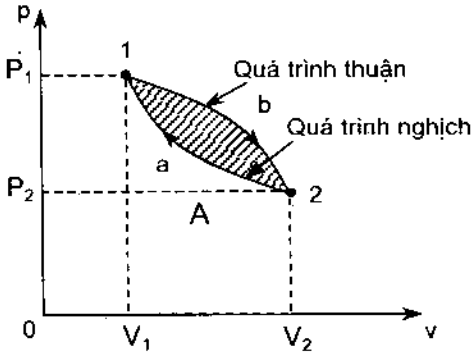
Trong thực tế, rất khó thực hiện các quá trình cân bằng nên quá trình thuận nghịch cũng rất khó xảy ra.

5.2.2. Quá trình bất thuận nghịch

Thông thường, khi một hệ thay đổi trạng thái, một số trạng thái cân bằng bị phá vỡ và không thể tạo lại được trạng thái giống hoàn toàn như ban đầu, những quá trình như vậy thuộc loại quá trình bất thuận nghịch. Có thể định nghĩa quá trình bất thuận nghịch như sau:

Một quá trình nhiệt động được gọi là bất thuận nghịch khi mà hệ tiến hành theo chiều ngược lại, hệ không đi qua tất cả các trạng thái trung gian như trong quá trình thuận. Hình 5.2 mô tả quá trình bất thuận nghịch trên giản đồ p – V.

Trong quá trình bất thuận nghịch công và nhiệt giữa quá trình thuận và quá trình nghịch không được bảo toàn: Công mà hệ nhận vào từ bên ngoài trong quá trình nghịch (từ trạng thái cuối trở về trạng thái đầu) khác công mà hệ sinh ra cho bên ngoài trong quá trình thuận từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối.



Hình 5.2. **Quá trình bất thuận nghịch**

$$A^{\text{nhận vào}}_{(2\to1)} \neq A^{\text{sinh ra}}_{(1\to2)}$$

Trên hình 5.2, công mà hệ sinh ra cho môi trường bên ngoài trong quá trình thuận là diện tích dưới đường cong 1a2, A_1 = diện tích ($1a2V_2V_1 1$) còn công mà hệ nhận vào từ bên ngoài là diện tích dưới đường cong (2b1), A_2 = diện tích ($2b1V_1V_2 2$). Công thực hiện trong cả chu trình là tổng công $A_1 + A_2$ nhưng chiều của quá trình thuận (A_1) là dương và công của quá trình nghịch (A_2) là âm nên công của cả chu trình chính là: $A_1 - A_2$ = diện tích (1a2b1) (được đánh dấu gạch chéo trên hình 5.2). Đây chính là năng lượng mà hệ trao đổi với môi trường trong quá trình biến đổi trạng thái từ 1 đến 2. Năng lượng này đã làm cho môi trường bị biến đổi.

Tương tự như vậy, khi thực hiện quá trình thuận nghịch:

Nhiệt mà hệ nhận từ bên ngoài trong quá trình nghịch ($2 \to 1$) khác với nhiệt mà hệ cung cấp cho bên ngoài trong quá trình thuận ($1 \to 2$). $Q^{\text{nhận vào}}_{(2\to1)} \neq Q^{\text{toả ra}}_{(1\to2)}$ và tổng nhiệt lượng trao đổi giữa hệ và môi trường sẽ là:

$$Q_2 - Q_1 = \Delta Q - 0.$$

Tóm lại: Sau khi hoàn thành một quá trình bất thuận nghịch, môi trường xung quanh đã bị biến đổi vì nó chịu tác dụng bởi quá trình đó. Công và nhiệt mà hệ thực hiện được trong quá trình này chính là tổng công của quá trình thuận và quá trình nghịch. Vì hai quá trình thuận – nghịch là ngược chiều nên tổng công mà hệ thực hiện chính là phần đánh dấu trên hình 5.2.

5.2.3. Ý nghĩa của việc nghiên cứu các quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch

Các quá trình thuận nghịch đều là các quá trình lý tưởng. Trong thực tế chỉ xảy ra các quá trình bất thuận nghịch. Các quá trình này đóng vai trò quan trọng trong việc xây dựng nguyên lý thứ II của nhiệt động lực học.

Trong quá trình bất thuận nghịch, có một chiều xảy ra tự phát, quá trình này đưa hệ đến trạng thái cân bằng. Khi hệ đã ở trạng thái cân bằng thì không thể xảy ra quá trình tự phát để đưa hệ sang trạng thái không cân bằng.

So với quá trình bất thuận nghịch thì quá trình thuận nghịch là quá trình có lợi nhất về phương diện công và nhiệt. Vì công mà hệ sinh ra không bị mất do ma sát và nhiệt mà hệ nhận vào cũng không bị tiêu hao vì phải toả ra cho môi trường xung quanh.

Trong công nghiệp chế tạo máy, người ta ứng dụng quá trình thuận nghịch để chế tạo các động cơ nhiệt vì quá trình này có lợi nhất về công và nhiệt. Nghĩa là một động cơ nhiệt hoạt động càng gần tới quá trình thuận nghịch bao nhiêu thì hiệu suất của động cơ càng lớn bấy nhiêu. Để đạt được điều đó cần phải thực hiện các quá trình được gọi là: Quá trình cân bằng thuận nghịch để tạo thành một chu trình cân bằng thuận nghịch.

Ví dụ: Để không có nhiệt truyền từ nóng sang lạnh cần phải điều biến theo quá trình đẳng nhiệt. Khi muốn nhiệt độ thay đổi phải thực hiện quá trình đoạn nhiệt. Muốn công không biến thành nhiệt hệ phải không có ma sát v.v...

5.3. CHU TRÌNH CÁCNÔ

Một chu trình mà mọi quá trình tạo nên nó đều thuận nghịch được gọi là chu trình thuận nghịch.

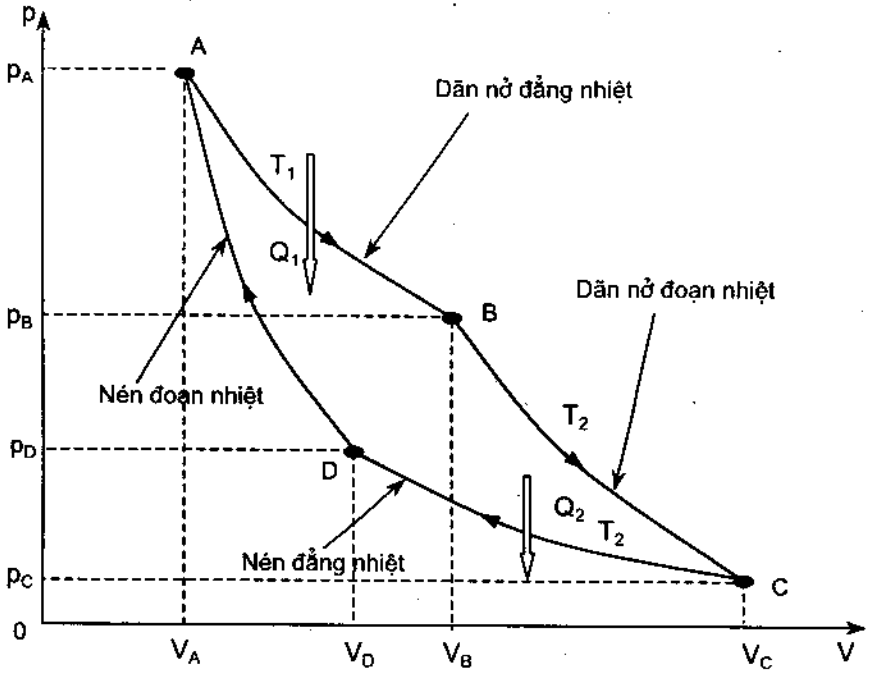
Chu trình thuận nghịch tuỳ ý được cấu tạo do nhiều đoạn đường đẳng nhiệt và đoạn nhiệt kế tiếp nhau. Chu trình thuận nghịch đơn giản nhất là chu trình Cácnô.

Chu trình Cácnô gồm 2 quá trình đẳng nhiệt thuận – nghịch và 2 quá trình đoạn nhiệt thuận – nghịch kế tiếp nhau. Chu trình này được biểu diễn trên hình 5.3. Hoạt động của chu trình Cácnô được mô tả vắn tắt theo 4 bước như sau:

a) Quá trình từ A đến B: Áp suất giảm từ p_A đến p_B, đồng thời thể tích tăng từ V_A đến V_B và nhiệt độ không đổi. Đây là quá trình dãn nở khí

đẳng nhiệt ở nhiệt độ T_1. Trong quá trình này hệ nhận nhiệt lượng từ bên ngoài là Q_1.

b) Quá trình từ B đến C: Áp suất tiếp tục giảm từ p_B đến p_C và thể tích tiếp tục tăng từ V_B đến V_C một cách chậm hơn. Đây là quá trình dãn nở khí đoạn nhiệt. Hệ không nhận nhiệt lượng bên ngoài nên nhiệt độ của nó giảm xuống từ T_1 ở B đến T_2 ở C.



Hình 5.3. **Chu trình Cácnô lý tưởng**

c) Quá trình từ C đến D: Áp suất bắt đầu tăng chậm từ P_C đến P_D và thể tích của hệ giảm mạnh từ V_C đến V_D. Quá trình này nhiệt độ của hệ không thay đổi nên đây là quá trình nén khí đẳng nhiệt ở nhiệt độ T_2. Trong quá trình này, nhiệt lượng của hệ toả ra cho môi trường là Q_2.

d) Quá trình từ D đến A: Quá trình này áp suất tăng rất mạnh từ P_D đến P_A còn thể tích thì giảm rất chậm từ V_D đến V_A. Đây là quá trình nén khí đoạn nhiệt, hệ không nhận nhiệt lượng từ bên ngoài, nhiệt độ của hệ tăng từ nhiệt độ T_2 ở D đến nhiệt độ T_1 ở A.

Cứ như vậy tiếp tục các quá trình lặp lại từ đầu tạo thành chu trình Cácnô. Nếu gọi Q_1 là nhiệt lượng hệ nhận được từ nguồn nóng có nhiệt độ

T_1. Q_2 là nhiệt lượng toả ra cho nguồn lạnh có nhiệt độ T_2, thì hiệu suất của chu trình Cácnô được định nghĩa là:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \tag{5.1}$$

Muốn tính Q_1 và Q_2 ta sử dụng kết quả tính nhiệt lượng mà khối khí nhận được trong các quá trình đẳng nhiệt (AB) và (CD) theo phương trình (2.6) ta được:

$$Q_1 = -A_1 = -\int_{V_A}^{V_B} RT_1 \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_A}{V_B} \tag{5.2a}$$

$$Q_2 = +A_2 = +\int_{V_C}^{V_D} RT_2 \frac{dV}{V} = RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} \tag{5.2b}$$

Theo chứng minh trong 3.9.1 phương trình đoạn nhiệt có dạng:

$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$. Áp dụng phương trình này cho trường hợp 1mol khí ta có:

$$p_1 = \frac{RT_1}{V_1};\ p_2 = \frac{RT_2}{V_2} \rightarrow \frac{RT_1 V_1^{\gamma}}{V_1} = \frac{RT_2 V_2^{\gamma}}{V_2} \rightarrow T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \tag{5.3a}$$

Với các quá trình đoạn nhiệt BC và DA ta có:

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \tag{5.3b}$$

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \tag{5.3c}$$

Chia phương trình (5.3.c) cho phương trình (5.3b) ta được:

$$\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma-1} \text{ hay } \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_C}{V_D} \tag{5.4}$$

Thay phương trình (5.2a) và (5.2b) vào phương trình (5.1) kết hợp với phương trình (5.4) ta được:

$$\eta = \frac{RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} - RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}}{RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}} \tag{5.5a}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{5.5b}$$

Phương trình (5.5) cho thấy:

Hiệu suất của chu trình Cácnô chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của nguồn nóng và nguồn lạnh mà thôi.

Chú ý: Chu trình Cácnô thuận nghịch có thể chạy theo hai chiều. Khi chạy theo chiều thuận, nó nhận nhiệt ở nguồn nóng, nhả nhiệt cho nguồn lạnh và sinh công. Khi đó chu trình đóng vai trò là động cơ nhiệt. Khi chu trình Cácnô chạy theo chiều ngược, ta phải cung cấp công cho hệ để hệ chuyển nhiệt lượng từ nguồn lạnh sang nguồn nóng hơn, khi đó nó trở thành máy lạnh.

Liên quan đến hiệu suất của chu trình Cácnô ta có định lý sau:

"*Hiệu suất của các động cơ thuận nghịch chạy với hai nguồn nhiệt cho trước thì bằng nhau, nó không phụ thuộc vào hệ dùng để sinh ra công và cách chế tạo máy. Hiệu suất của động cơ bất thuận nghịch nhỏ hơn hiệu suất của động cơ thuận nghịch*".

Theo cách phát biểu này thì, không có động cơ nào chạy với hai nguồn nhiệt cho trước lại có hiệu suất lớn hơn hiệu suất của động cơ chạy theo chu trình Cácnô với cùng hai nguồn nhiệt ấy. Vì như phần trên đã trình bày, chu trình Cácnô đã được giả định là gồm các quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch và đoạn nhiệt thuận nghịch.

BÀI TẬP VÍ DỤ

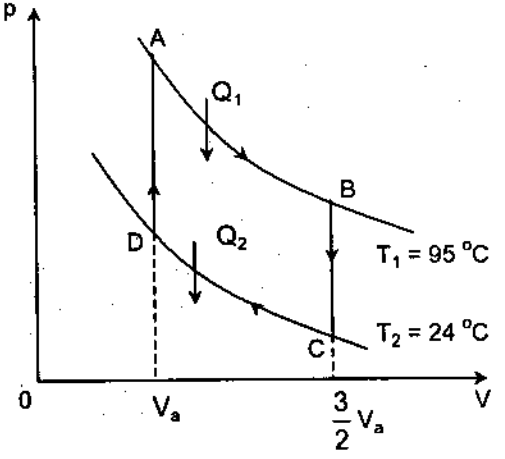
Một động cơ Stirling chạy theo chu trình như hình 5.4. Động cơ sử dụng $n = 7{,}0.10^{-3}$mol khí lý tưởng để hoạt động giữa hai nguồn nhiệt có nhiệt độ $T_1 = 95^oC$ và $T_2 = 24^oC$. Tốc độ của động cơ là 0,7 chu kỳ/giây. Biết AB và CD là các quá trình đẳng nhiệt, BC và DA là quá trình đẳng tích. Tính:

a) Công sinh ra khi hệ thực hiện chu trình ?

b) Công suất của động cơ ?

c) Nhiệt lượng mà hệ nhận được trong cả chu trình ?

d) Hiệu suất của động cơ ?



Hình 5.4. **Chu trình Stirling**

Bài giải:

a) Công sinh ra khi hệ thực hiện chu trình sẽ là tổng công sinh ra trong từng quá trình trên giản đồ p–V. Công sinh ra trong quá trình dãn nở đẳng nhiệt AB là:

$$A_{AB} = nRT_1 \ln\frac{1,5V_a}{V_a} = nRT_1 \ln 1,5$$

Công sinh ra trong quá trình nén đẳng nhiệt CD là:

$$A_{CD} = nRT_2 \ln\frac{V_a}{1,5V_a} = -nRT_2 \ln 1,5$$

Hai quá trình đẳng tích BC và DA không sinh công nên công sinh ra của cả chu trình là:

$$A = A_{AB} + A_{CD} = nRT_1 \ln 1,5 - nRT_2 \ln 1,5$$

$$= nR(T_1 - T_2)\ln 1,5 = 7.10^{-3}\text{mol}.8,31\ \text{J/mol.K}.\ (95 - 24)\ ^{o}\text{C}\ \ln 1,5$$

$$= 1,674\ \text{J}.$$

$A > 0$ chứng tỏ hệ sinh công khi thực hiện chu trình.

b) Công suất của động cơ

$$p = \frac{A}{t} \text{ với } t = \frac{1}{0,7}s = 1,43s$$

Vậy: $$p = \frac{1,674J}{1,43s} \approx 1,2W$$

c) Theo nguyên lý I: $\Delta E = Q - A$ mà $\Delta E = 0$ nên $Q = A$. Vậy nhiệt mà hệ nhận trong cả chu trình là: $Q = A = 1,674J$.

d) Hiệu suất của động cơ là $\eta = \frac{|A|}{|Q_1|}$, khi hoàn thành quá trình dãn nở đẳng nhiệt ở T_1 (AB) hệ nhận nhiệt lượng Q_1 từ nguồn nóng và khi hoàn thành quá trình nén đẳng nhiệt ở T_2 (CD) hệ nhả nhiệt lượng Q_2 cho nguồn lạnh.

Trong các quá trình đẳng nhiệt, nội năng không thay đổi $\Delta E = 0$ nên $Q_1 = A_{AB} = nRT_1 \ln 1,5$.

Vậy hiệu suất của động cơ là:

$$\eta = \frac{|A|}{|Q_1|} = \frac{nR(T_1 - T_2)\ln 1,5}{nRT_1 \ln 1,5} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} = \frac{(95-24)^{0}C}{368K} \approx 19\%$$

5.4. HAI CÁCH PHÁT BIỂU NGUYÊN LÝ II CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Nguyên lý II được phát biểu dưới hai dạng khác nhau gắn liền với các quá trình nghiên cứu về động cơ nhiệt và máy lạnh.

5.4.1. Động cơ nhiệt và máy lạnh

a) Máy nhiệt lý tưởng

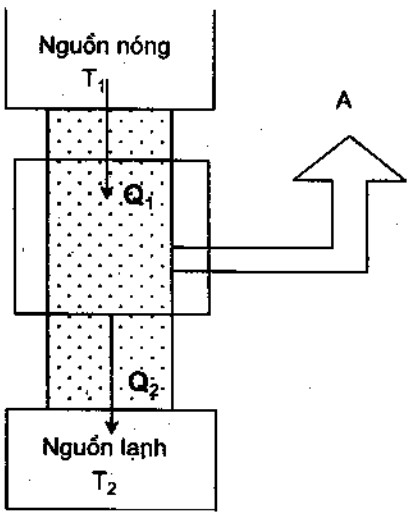
Cấu tạo: Gồm một xilanh có pittông chứa khí lý tưởng tiếp xúc với các nguồn nhiệt T_1 và T_2. Thành xilanh được cách nhiệt. Giả thiết là máy nhiệt không có ma sát, dòng xoáy và không mất nhiệt. Các quá trình khi hoạt động như dãn khí, nén khí, thay đổi nhiệt độ, thay đổi áp suất xảy ra rất chậm và các quá trình là thuận nghịch. Nghĩa là máy nhiệt có thể hoạt động theo cả hai chiều: chiều thuận (động cơ nhiệt) và chiều nghịch (máy lạnh). Trong khi thực hiện hai chiều thuận – nghịch, công và nhiệt chỉ đổi dấu mà không thay đổi giá trị. Nói tóm lại, máy nhiệt là một hệ có thể biến công thành nhiệt và biến nhiệt thành công.

b) Động cơ nhiệt và cách phát biểu nguyên lý thứ II nhiệt động lực học của Thomson

Có thể hiểu động cơ nhiệt: là loại máy biến nhiệt lượng thành công khi thực hiện chu trình. Ví dụ như máy hơi nước, động cơ đốt trong v.v... động cơ nhiệt là loại máy nhiệt chạy theo chiều thuận.

Một động cơ nhiệt có thể được mô tả như sau:

Động cơ nhiệt lấy nhiệt lượng Q_1 từ nguồn nóng có nhiệt độ T_1 và nhả nhiệt lượng Q_2 cho nguồn lạnh nhiệt độ T_2 (hình 5.5). Nhiệt lượng tổng cộng là $|Q| = |Q_1| + |Q_2|$. Khi thực hiện chu trình nó sinh công $|A|$. Theo nguyên lý I: Trong một chu trình $\Delta E = 0$ nên công sinh ra $|A|$ bằng nhiệt lượng nhận vào $|Q|$ nghĩa là: $\Delta E = Q - A = 0$; $Q = A$. Vậy: $|Q| = |A|$. Mục đích của động cơ là biến nhiệt lượng thành công càng nhiều càng tốt. Đại lượng đặc trưng cho khả



Hình 5.5. Mô hình động cơ nhiệt

năng sinh công đó của một động cơ nhiệt được gọi là hiệu suất của động cơ nhiệt và được định nghĩa bằng tỷ số giữa công sinh ra A và nhiệt lượng nhận vào Q_1.

$$\eta = \left|\frac{A}{Q_1}\right| \tag{5.6}$$

Thay giá trị $|A| = |Q_1 + Q_2|$ vào phương trình (5.6) ta được:

$$\eta = \frac{|Q_1 - Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \tag{5.7}$$

Theo phương trình (5.7) giá trị $\eta = 1$ chỉ khi $|Q_2| = 0$ tức là động cơ không thải nhiệt thừa ra cho nguồn có nhiệt độ thấp hơn. Nói cách khác, nhiệt lượng đã biến hoàn toàn thành công. Động cơ như vậy gọi là động cơ vĩnh cửu loại II. Động cơ này chỉ trao đổi nhiệt lượng với nguồn nhiệt và sinh công.

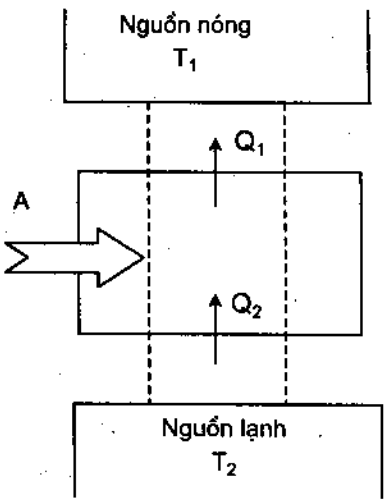
Nhận xét: Trong thực tế, nhiệt lượng không thể biến hoàn toàn thành công nhưng công có thể biến hoàn toàn thành nhiệt. Vậy có thể phát biểu cách thứ nhất của nguyên lý thứ II là "*Không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại II*". Hoặc cách phát biểu của Thomson như sau: '*Không thể tồn tại trong tự nhiên một quá trình mà hậu quả duy nhất là biến nhiệt lượng hoàn toàn thành công mà không để lại dấu vết gì cho môi trường xung quanh*".

c) Máy lạnh và cách phát biểu nguyên lý II của Claudiut

Máy lạnh là loại máy tiêu thụ công (A) để vận chuyển nhiệt (Q) từ nguồn lạnh sang nguồn nóng hơn. Như vậy trong quá trình hoạt động máy lạnh tiêu thụ công.

Mô hình máy lạnh được minh hoạ trên hình 5.6.

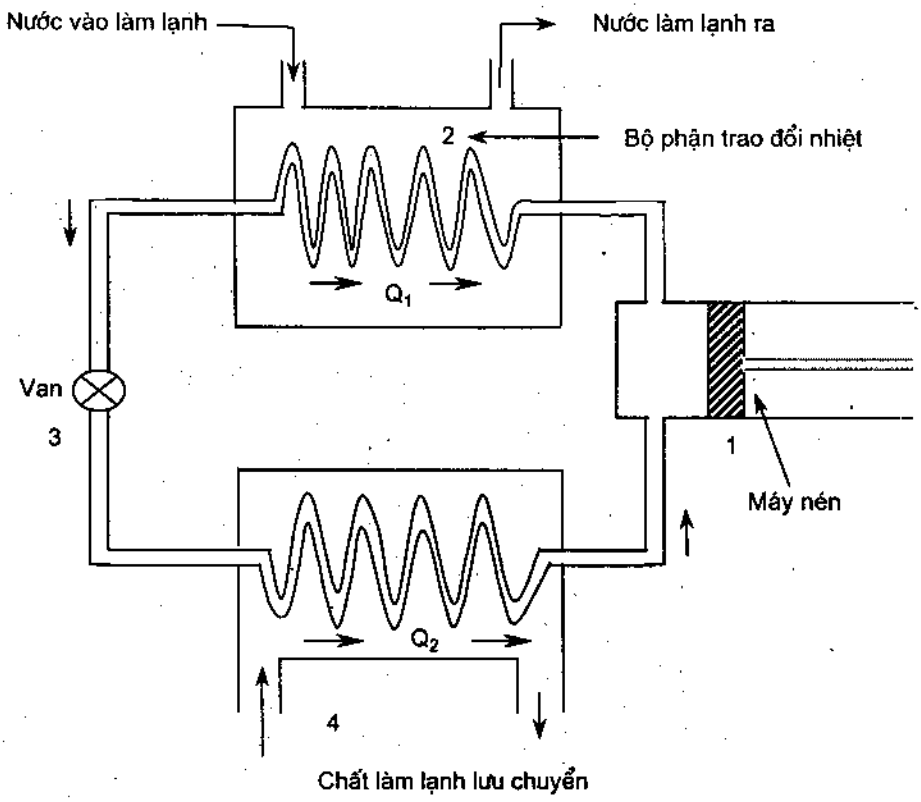
Khi thực hiện chu trình, tác nhân lạnh nhận nhiệt lượng Q_2 từ nguồn lạnh có nhiệt độ T_2 và nhận công A từ bên ngoài. Công A và nhiệt lượng Q_2 được tổng hợp thành dạng năng lượng nhiệt



Hình 5.6. **Mô hình máy lạnh**

(nhiệt lượng) Q_1 để truyền cho nguồn nóng có nhiệt độ T_1. Hãy lấy ví dụ hoạt động của một tủ lạnh như hình 5.7.

Hoạt động: Máy nén khí (1) làm nhiệt độ khí tăng lên. Khí nén được đưa qua bộ phận trao đổi nhiệt (2). Ở đây nhờ nước làm lạnh lấy đi nhiệt lượng Q_1 làm cho nhiệt độ khí nén lạnh đến nhiệt độ $T = T_{phòng}$, nhờ áp suất (p) cao, khí nén hoá lỏng hoàn toàn và chất lỏng đi qua van (3). Chất lỏng qua van bị dãn nở và bốc hơi làm nhiệt độ T giảm đến T_C, hơi chất lỏng làm lạnh chảy quanh vật cần được làm lạnh để lấy nhiệt lượng Q_2 truyền cho môi trường (4). Sau đó khí lại được trở về máy nén (1) và tiếp tục quá trình như trên.



***Hình 5.7.* Sơ đồ hoạt động của tủ lạnh**

Nếu gọi A là công tiêu thụ cho máy, Q_2 là nhiệt lượng lấy từ nguồn lạnh truyền cho nguồn nóng thì hệ số làm lạnh (hay hệ số thực hiện) của máy lạnh sẽ là:

$$K = \frac{|Q_2|}{|A|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|} \quad (5.8)$$

Hệ số này khác η vì $K > 1$. Hệ số làm lạnh càng cao, máy càng tốt. Đối với tủ lạnh $K \approx 5$ và điều hoà nhiệt độ có $K \approx 2 \div 3$.

* Trong biểu thức trên nếu $K \approx \infty$ thì $A = 0$ nghĩa là không tốn công (A) mà vẫn truyền được nhiệt lượng Q từ nguồn lạnh sang nguồn nóng. Người ta gọi đó là máy lạnh vĩnh cửu. Vì vậy: Claudiut đã phát biểu nguyên lý II như sau:

"*Không thể có một quá trình mà hậu quả duy nhất là truyền nhiệt lượng từ nguồn lạnh hơn sang nguồn nóng hơn mà không để lại dấu vết gì ở môi trường xung quanh*" hoặc "*không thể chế tạo được máy lạnh vĩnh cửu*" hay "*nhiệt không thể tự động truyền từ môi trường lạnh sang môi trường nóng hơn*".

Đây là cách phát biểu thứ hai của nguyên lý thứ II nhiệt động lực học.

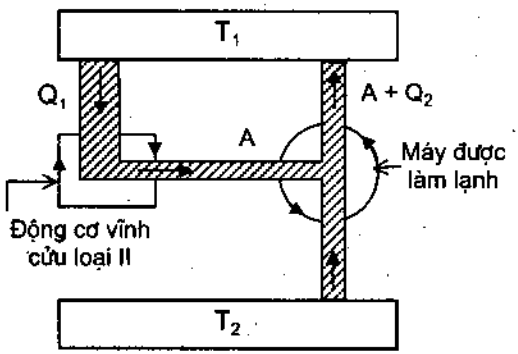
Người ta đã chứng minh được rằng, hai cách phát biểu trên đây về nguyên lý II của nhiệt động lực học là tương đương nhau.

5.4.2. Chứng minh sự tương đương giữa hai cách phát biểu nguyên lý II của Thomson và Claudiut

Cần chứng minh rằng nếu, Thomson sai thì Claudiut cũng sai và ngược lại. Nghĩa là nếu tồn tại động cơ vĩnh cửu loại II thì cũng tồn tại máy lạnh vĩnh cửu và ngược lại.

a) Giả sử Thomson sai

Nếu Thomson sai thì có thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại II. Vậy hãy sử dụng công do động cơ vĩnh cửu loại II sinh ra để chạy máy lạnh thường. Ta có một hệ ghép: động cơ vĩnh cửu loại II và máy lạnh thường (hình 5.8).



Hình 5.8. **Sơ đồ hoạt động của hệ ghép giữa động cơ vĩnh cửu loại II và máy lạnh**

Như vậy: Khi ghép động cơ vĩnh cửu loại II với máy lạnh và dùng công của động cơ vĩnh cửu này để chạy máy lạnh ta được một hệ đưa nhiệt lượng (Q_1) từ nguồn lạnh T_2 sang nguồn nóng T_1.

Quá trình hoạt động của hệ ghép:

Máy lạnh nhận công (A) từ động cơ vĩnh cửu loại II và nhận nhiệt lượng Q_2 từ nguồn lạnh (T_2) và nhả nhiệt lượng Q_1 vào nguồn nóng (T_1). Như vậy:

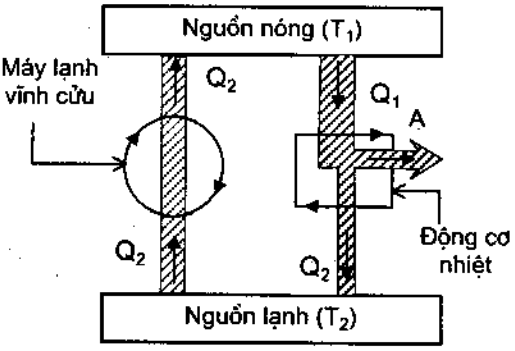
$$Q_1 = Q_2 + A$$

Khi đó động cơ vĩnh cửu loại II (biến nhiệt lượng hoàn toàn thành công) nên $A = Q_1 - Q_2$.

Nghĩa là, hệ này đưa nhiệt lượng (Q_1) từ nguồn lạnh (T_2) sang nguồn nóng (T_1) mà không nhận công từ bên ngoài. Vậy hệ thiết bị ghép này đã biến thành máy lạnh vĩnh cửu. Nghĩa là Claudiut cũng sai.

b) Ngược lại có thể chứng minh tương tự được rằng, nếu chế tạo được máy lạnh vĩnh cửu thì cũng chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại II. Giả sử Claudiut sai: nghĩa là có thể chế tạo được máy lạnh vĩnh cửu. Ghép máy lạnh vĩnh cửu và động cơ nhiệt thành một hệ (hình 5.9).

Quá trình hoạt động của hệ ghép: Động cơ nhiệt nhận nhiệt lượng Q_1 từ nguồn nóng (T_1), nhả nhiệt lượng Q_2 cho nguồn lạnh (T_2) và sinh công A: $A = Q_1 - Q_2$. Trong khi đó, máy lạnh vĩnh cửu không cần công vẫn đưa được nhiệt lượng Q_2 từ nguồn lạnh (T_2) sang nguồn nóng (T_1). Như vậy, hệ này đã biến toàn bộ nhiệt lượng $Q_1 - Q_2$ thành công A mà không để lại dấu vết gì cho môi trường xung quanh. Nghĩa là động cơ nhiệt bình thường đã biến thành động cơ vĩnh cửu loại II. Vậy Thomson cũng sai.



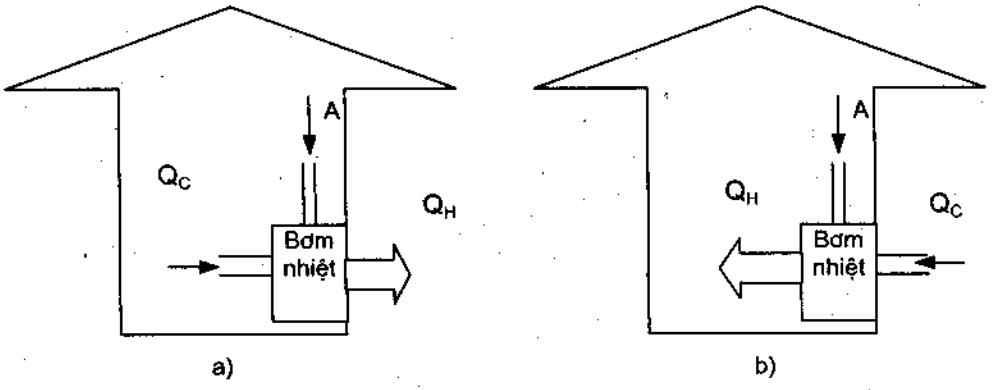
Hình 5.9. **Sơ đồ hoạt động của hệ ghép giữa động cơ nhiệt và máy lạnh vĩnh cửu**

Kết luận: Hai cách phát biểu nguyên lý thứ II nhiệt động lực học của Thomson và Claudiut là hoàn toàn tương đương.

5.4.3. Ứng dụng của nguyên lý thứ II nhiệt động lực học

Người ta ứng dụng nguyên lý thứ hai chế tạo các thiết bị trao đổi nhiệt và công để phục vụ cho đời sống. Ngoài các dụng cụ đã biết như máy nhiệt, tủ lạnh, còn có một thiết bị cũng được sử dụng rộng rãi khác đó là bơm nhiệt.

Bơm nhiệt là một loại máy lạnh đặt trong nhà, nó có thể làm lạnh vào mùa hè và sưởi ấm vào mùa đông. Hình 5.10a, b mô tả sơ đồ bơm nhiệt.



Hình 5.10. **Bơm nhiệt làm mát nhà vào mùa hè (a) và làm ấm nhà vào mùa đông (b)**

Đây là một loại thiết bị hoạt động theo hai chiều. Thiết bị là máy lạnh vào mùa hè, nó chuyển nhiệt lượng ra môi trường bên ngoài và làm lạnh bên trong nhà. Vào mùa đông nó hoạt động ngược lại đó là bơm nhiệt lượng vào nhà để sưởi ấm không gian bên trong nhà. Công sử dụng cho bơm nhiệt là năng lượng điện.

BÀI TẬP VÍ DỤ

1. Một động cơ Cácnô nhận nhiệt lượng 240J từ nguồn nóng cho mỗi chu trình và nhả nhiệt lượng 100J cho nguồn lạnh có nhiệt độ 15°C. Tính:

a) Công mà động cơ thực hiện trong một chu trình.

b) Hiệu suất của động cơ.

c) Nhiệt độ của nguồn nóng.

Bài giải:

a) Theo định luật bảo toàn năng lượng (Nguyên lý thứ 1 của nhiệt động lực học) năng lượng biến từ nhiệt thành công do động cơ Cácnô thực hiện là:

$$A = 240J - 100J = 140J$$

b) Hiệu suất của động cơ Cácnô tính theo phương trình:

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{140J}{240J} = 0,583 = 58,3\%$$

c) Nhiệt độ của nguồn nóng được suy ra từ phương trình hiệu suất phụ thuộc nhiệt độ:

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} \Rightarrow \frac{T_C}{T_H} = 1 - \eta \Rightarrow T_H = \frac{T_C}{1-\eta} = \frac{(273+15)K}{1-0,583} = \frac{288K}{0,417} = 691K$$

hay: $T_H = (691 - 273)°C = 418°C$.

2. Một động cơ ôtô có hiệu suất 28% chạy 100 chu trình trong một giây và thực hiện công với 120 mã lực.

a) Tính công trong mỗi chu trình của động cơ.

b) Trong mỗi chu kỳ động cơ hấp thụ bao nhiêu nhiệt lượng từ nguồn nóng.

c) Nhiệt lượng mà động cơ thải ra cho nguồn lạnh là bao nhiêu ?

Bài giải:

a) Công mà động cơ thực hiện trong mỗi chu kỳ là:

$$A = \frac{120 \text{ (mã lực)} \times 746 \text{ (W/mã lực)} \times 1 \text{ (J/W.s)}}{100J^{-1}} = 995,2J$$

b) Nhiệt lượng động cơ hấp thụ từ nguồn nóng trong mỗi chu trình được tính theo phương trình:

$$\eta = \frac{|A|}{|Q_H|} \Rightarrow Q_H = \frac{A}{\eta} = \frac{895,27J}{0,28} = 3197,1J$$

c) Nhiệt lượng động cơ thải ra cho nguồn lạnh là:

$|Q_C| = |Q_H| - |A| = 3197,1 - 895,2 = 2301,9J$, nhiệt lượng thải ra khỏi động cơ là âm nên: $Q_C = -2301,9J$.

Nhận xét: Các số liệu thu được cho thấy động cơ lấy nhiệt lượng là 3197,1J trong mỗi chu trình để thực hiện một công nén khí là 895,2J và thải ra một nhiệt lượng là 2301,9J. Như vậy năng lượng mà động cơ thải ra ngoài lớn hơn so với năng lượng biến thành công có ích là

$$\frac{2301,9}{895,2} = 2,57 \approx 2,6 \text{ lần.}$$

3. Một tủ lạnh gia đình hoạt động giữa các nhiệt độ −18°C và 30°C. Tính hệ số làm lạnh cực đại có thể của tủ lạnh này ? Với hệ số làm lạnh này cần bao nhiêu năng lượng điện để làm đóng băng 500g nước ở nhiệt độ ban đầu là 0°C ?

Bài giải:

Từ định nghĩa hệ số làm lạnh $K = \frac{Q_C}{A} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C}$. Hệ số làm lạnh tốt nhất khi tủ lạnh hoạt động theo chu trình Cácnô thuận nghịch. Như vậy với tủ lạnh này có thể sử dụng phương trình tương đương để tính hệ số làm lạnh bằng tỷ số các nhiệt độ:

$$K = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

Ở đây $T_C = (273 - 18)K = 255K$ và $T_H = (273 + 30)K = 303K$.

$$K = \frac{255K}{303K - 255K} = 5,3$$

Để làm đóng băng 500g nước cần một nhiệt lượng là:

$$Q_C = m.L_f = (0,5\ kg)(334\ kJ/kg) = 167kJ.$$

(ở đây L_f =334kJ/kg là nhiệt đóng băng của nước).

Nhiệt lượng Q_C này cần phải lấy từ đầu lạnh của tủ lạnh. Theo phương trình $K = \frac{Q_C}{Q_A}$ ta có $A = \frac{Q_C}{K}$.

Vậy năng lượng cần thiết là:

$$A = \frac{170kJ}{5,3} = 32kJ.$$

Chú ý: Đối với tủ lạnh thường dùng, hệ số làm lạnh thường thấp hơn và công tương ứng sẽ cao hơn vì các quá trình trong chu trình làm lạnh là bất thuận nghịch.

5.5. ENTROPY

Mỗi định luật, nguyên lý của nhiệt động lực học đều liên quan đến một biến số xác định. Biến số đó chính là đại lượng đặc trưng cho định luật. Entropy (S) là biến số và là đại lượng đặc trưng cho nguyên lý thứ 2.

5.5.1. Khái niệm về Entropy

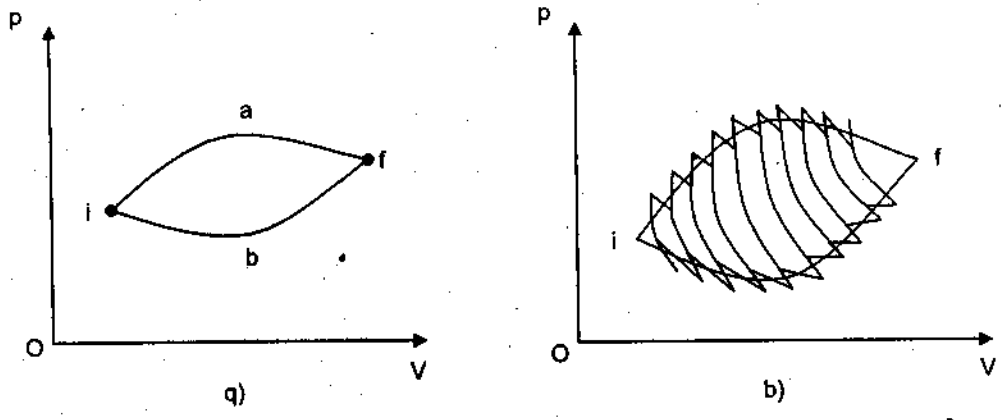
Hãy xem xét chu trình Cácnô được minh hoạ trên hình 5.3 từ phương trình (5.2a), (5.2b) và $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ ta sẽ viết được:

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \tag{5.9}$$

Biểu thức có thể bỏ trị tuyệt đối bởi vì theo quy ước một chu trình Cácnô thực hiện theo chiều kim đồng hồ là động cơ nhiệt và theo chiều ngược lại sẽ là máy lạnh. Như vậy Q_1 và Q_2 sẽ có dấu ngược nhau, do đó phương trình (5.9) có thể viết

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{5.10}$$

Ở đây Q_1 và Q_2 là nhiệt lượng trao đổi của chu trình Cácnô (kín). Nhưng một chu trình kín bất kỳ (hình 5.11a) có thể chia thành rất nhiều chu trình Cácnô (hình 5.11b).



Hình 5.11. **Chu trình thuận nghịch (a); Một chu trình thuận nghịch bất kỳ có thể chia thành một tập hợp các chu trình Cácnô liền kề nhau (b)**

Vậy theo phương trình (5.10), có thể lấy tổng đại số các đại lượng $\frac{Q_i}{T_i}$ của n chu trình cũng bằng 0, nghĩa là $\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = 0$. Bởi vì khi chia một chu trình kín bất kỳ thành một tập hợp (n) các chu trình Cácnô riêng lẻ thì các quá trình này là hoàn toàn tương đồng khi đi theo một loạt các đoạn đường mấp mô đẳng nhiệt và đoạn nhiệt như hình 5.11b. Như vậy, sự trao đổi công và nhiệt hoàn toàn giống như khi hệ thực hiện chu trình.

Nhận thấy rằng: các chu trình Cácnô riêng lẻ này nằm cạnh nhau có chung đường đoạn nhiệt nhưng ở hai đầu chu trình kề nhau sẽ có 2 lần đi – về theo hai chiều ngược nhau. Nghĩa là, chúng triệt tiêu nhau cả về công và

nhiệt. Như vậy biểu thức $\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}=0$ đúng cho tập hợp các đoạn đường đẳng nhiệt zích zắc được mô tả trong hình 5.11.b. Trong trường hợp giới hạn, khoảng cách giữa hai đường đẳng nhiệt vô cùng nhỏ (hay khi $n\to\infty$) các đoạn đường zích zắc sẽ trở thành chu trình kín như hình 5.11.a và khi đó biểu thức mô tả chu trình là:

$$\oint\frac{dQ}{T}=0 \tag{5.11}$$

Tích phân vòng có nghĩa là lấy tích phân theo toàn bộ đường đi của chu trình với điểm khởi đầu và kết thúc được chọn bất kì.

Nếu hệ thực hiện một chu trình thuận nghịch thì thông thường một biến số trạng thái nhiệt động sẽ cho tổng đại số của các độ biến thiên theo biến số đó sẽ bằng không. Bởi vì sau một chu trình hệ trở về đúng vị trí ban đầu. Như vậy phương trình (5.11) cho thấy: đại lượng $\frac{dQ}{T}$ chính là một biến số mới đại diện cho một tính chất nội tại nào đó của hệ. Chúng ta gọi biến số này là entropy và ký hiệu là S.

Nghĩa là: $dS=\frac{dQ}{T}$, giá trị này không đổi theo bất kỳ đường đi thuận nghịch nào của chu trình và phương trình (5.11) trở thành:

$$\Delta S=\int_i^f\frac{dQ}{T} \tag{5.12}$$

Với ΔS là sự thay đổi Entropy giữa các trạng thái nhiệt động đầu và cuối. Đơn vị của entropy $[S]=\frac{Jun}{Kelvin}(J/K)$. Phương trình (5.12) có thể viết thành:

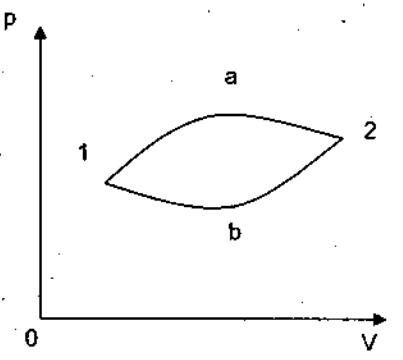
$$S_f-S_i=\int_i^f dS=\int_i^f\frac{dQ}{T} \tag{5.13}$$

Như vậy, khái niệm Entropy cho thấy đại lượng này không thay đổi khi hệ thực hiện một chu trình từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối và lại từ đó trở về trạng thái ban đầu. Nghĩa là đại lượng entropy không phụ thuộc vào đường đi mà chỉ phụ thuộc vào quá trình mà thôi. Ta sẽ chứng minh vấn đề này..

5.5.2. Chứng minh Entropy không phụ thuộc vào quá trình chuyển trạng thái

Giả thiết rằng chu trình nhiệt động lực học được biểu diễn trên giản đồ p – V như hình 5.12. Từ phương trình $\oint dS = 0$ ta có thể viết cho chu trình 1a2b1 như sau:

$$\oint dS = \underbrace{\int_1^2 dS}_{\text{theo đường a}} + \underbrace{\int_2^1 dS}_{\text{theo đường b}} = 0 \qquad (5.14)$$



Hình 5.12. **Các quá trình chuyển trạng thái a và b độc lập với nhau**

Vì đây là quá trình thuận nghịch nên phương trình (5.14) có thể viết:

$$\underbrace{\int_1^2 dS}_{\text{theo đường a}} - \underbrace{\int_1^2 dS}_{\text{theo đường b}} = 0 \qquad (5.15)$$

Hoặc:

$$\underbrace{\int_1^2 dS}_{\text{theo đường a}} = \underbrace{\int_1^2 dS}_{\text{theo đường b}} \qquad (5.16)$$

Như vậy, phương trình (5.16) cho thấy: entropy không phụ thuộc vào đường đi của quá trình. Suy ra, ta có thể tính hiệu dS giữa hai trạng thái i và f theo đường bất kì.

5.5.3. Entropy trong quá trình thuận nghịch

Phương trình (5.13) xác định hiệu entropy giữa hai trạng thái bất kỳ chỉ đúng cho quá trình thuận nghịch. Đó là các quá trình không có ma sát và xảy ra rất chậm. Trong thực tế, đây chỉ là các quá trình lý tưởng.

Phương trình trên cũng cho biết: Nếu có sự trao đổi nhiệt giữa hệ và môi trường thì entropy của toàn bộ hệ và môi trường cũng thay đổi. Thực vậy: Nếu hệ nhận nhiệt lượng từ môi trường thì $dQ > 0$, do đó entropy của hệ tăng. Khi đó để đảm bảo sự bảo toàn entropy giữa hệ và môi trường thì entropy của môi trường xung quanh sẽ giảm. Vậy:

Với quá trình thuận nghịch, entropy của hệ có thể tăng, giảm hoặc không đổi. Sự biến thiên entropy của hệ có cùng giá trị nhưng ngược dấu với sự thay đổi entropy của môi trường. Vậy là, trong quá trình thuận nghịch tổng entropy của hệ và môi trường luôn luôn là một hằng số.

5.5.4. Entropy trong quá trình bất thuận nghịch

Từ phương trình $\Delta S = S_f - S_i = \int_{S_i}^{S_f} dS > 0$ có thể tính được độ biến thiên entropy trong quá trình bất thuận nghịch. Thật ra trong thực tế không tồn tại các quá trình thuận nghịch bởi vì ma sát và sự truyền nhiệt không thể loại trừ trong các quá trình tự nhiên. Do đó, các quá trình nhiệt động thực đều là các quá trình bất thuận nghịch. Do vậy, độ biến thiên entropy trong các quá trình này là:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{S_i}^{S_f} dS > 0 \qquad (5.17a)$$

Theo định nghĩa Entropy:

$$dS = \frac{dQ}{T} \qquad (5.17b)$$

Đại lượng (dS) này không phụ thuộc vào đường đi của quá trình mà chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của quá trình mà thôi. Do đó, sự biến thiên entropy từ trạng thái i đến trạng thái f sẽ là:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{S_i}^{S_f} dS = \int_i^f \frac{dQ}{T} \qquad (5.17c)$$

Giá trị ΔS trong phương trình (5.17c) chỉ xác định hiệu entropy giữa trạng thái đầu i và trạng thái cuối f với bất kỳ quá trình bất thuận nghịch nào, nó không xác định giá trị entropy ở một trạng thái. Vì vậy, entropy ở một trạng thái có thể được xác định sai kém một hằng số. Hằng số này thông thường được quy định là entropy ở trạng thái đầu và được chọn tuỳ ý nên không ảnh hưởng đến kết quả cuối cùng của entropy trong một quá trình nhiệt động.

5.5.5. Nguyên lý tăng entropy

Như trên đã biết, trong các quá trình bất thuận nghịch đi từ trạng thái i cho đến f, entropy của hệ là:

$$\int_{S_i}^{S_f} dS = S_f - S_i = \Delta S > 0,$$

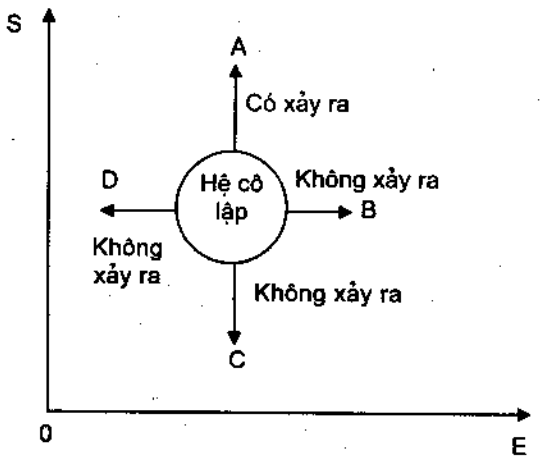
suy ra entropy của trạng thái cuối (S_f) lớn hơn entropy của trạng thái đầu (S_i) tức là $S_f > S_i$. Nói cách khác, trong quá trình bất thuận nghịch khi hệ chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác, entropy của hệ tăng lên. Từ đó có thể phát biểu thành nguyên lý sau đây:

Trong một quá trình nhiệt động học bất kì, khi chuyển từ trạng thái cân bằng này sang trạng thái cân bằng khác, entropy của hệ và môi trường hoặc giữ nguyên (đối với quá trình thuận nghịch) hoặc luôn luôn tăng (đối với quá trình bất thuận nghịch).

Đây cũng là một cách phát biểu nguyên lý thứ II của nhiệt động lực học. Người ta gọi đó là nguyên lý tăng entropy.

5.5.6. Vài nét về quá trình tự phát

Ví dụ: Mặt trời chiếu sáng tự phát là do các quá trình phản ứng hạt nhân bên trong nó mà không do bất kỳ một nguyên nhân nào bên ngoài. Mômen từ tự phát trong các vật liệu sắt từ là do quá trình tự sắp đặt bên trong vật liệu v.v... Một quá trình xảy ra không cần có nguyên nhân bên ngoài mà chỉ do bản chất bên trong của hệ chịu tác động trước được gọi là một quá trình tự phát.



Hình 5.13. **Quá trình diễn biến theo sự biến thiên nội năng và entropy của một hệ cô lập**

Trong thế giới tự nhiên, nếu một quá trình tự phát xảy ra phải thoả mãn mọi nguyên lý bảo toàn vật lý và phải bảo đảm nguyên lý tăng entropy.

Các đại lượng đặc trưng liên quan đến quá trình tự phát xảy ra trong một hệ cô lập đó là nội năng của hệ và entropy. Hình 5.13 mô tả mối liên hệ giữa sự thay đổi trạng thái của một hệ cô lập với các đại lượng cơ bản như nội năng và entropy của hệ đó. Nội năng là đại lượng đặc trưng cho sự tuân thủ định luật thứ nhất và entropy là đại lượng đặc trưng cho sự tuân thủ định luật thứ II của nhiệt động lực học.

Các mũi tên A, B, C, D trên hình 5.13 mô tả quá trình chuyển trạng thái tự phát của một hệ cô lập theo sự biến thiên của các đại lượng như nội năng và entropy. Nhận thấy rằng: Chỉ có các quá trình chuyển trạng thái theo chiều của mũi tên A mới thoả mãn và phù hợp với cả hai nguyên lý I và II của nhiệt động lực học. Các quá trình xảy ra theo chiều các mũi tên B, C và D đều bị vi phạm một hoặc cả hai nguyên lý trên. Nghĩa là, các quá trình nhiệt động học xảy ra tự phát diễn biến theo chiều B, C và D là không thể xảy ra. Tuy nhiên điều mô tả trên đây chỉ cho ta biết rằng một quá trình diễn biến nào đó có khả năng xảy ra tự phát hay không, nhưng nó không cho ta biết thời gian xảy ra quá trình tự phát đó. Ví dụ: Sự dãn nở của một chất khí tự do vào chân không là quá trình tự phát xảy ra tức thời, còn quá trình tự phát của sự phân rã phóng xạ của chất đồng vị uran có thời gian hàng tỷ năm.

5.5.7. Ý nghĩa vật lý của entropy

Giống như nội năng, nhiệt độ, entropy cũng là một thông số nhiệt động, nó mô tả một tính chất vật lý của hệ và có thể xác định bằng thực nghiệm.

Giả thiết rằng, trong một hệ cô lập tồn tại hai trạng thái độc lập A và B có cùng một năng lượng E. Vấn đề đặt ra là: nếu hệ đang ở trạng thái A thì sau một thời gian nó có thể tự phát chuyển sang trạng thái B hoặc ngược lại hay không ?

Theo nguyên lý tăng entropy: một hệ cô lập chỉ biến đổi theo một chiều duy nhất đó là chiều tăng entropy. Còn những thay đổi theo chiều ngược lại sẽ không xảy ra. Đối với các quá trình thuận – nghịch thì entropy của hệ cô lập không thay đổi. Nhưng trong tự nhiên không có một quá trình nào xảy ra là hoàn toàn thuận nghịch. Vì vậy, hầu hết các quá trình tự phát xảy ra đều theo chiều tăng entropy. Đối với thế giới tự nhiên: năng lượng của vũ trụ có thể giữ không thay đổi nhưng entropy của vũ trụ thì luôn luôn tăng. Bởi vì, năng lượng tuân theo định luật bảo toàn, còn entropy thì không. Giá trị entropy đạt được cực đại khi hệ ở trạng thái cân bằng. Người ta cho rằng: entropy cũng giống như mũi tên thời gian.

Như trên đã xét: Trong tự nhiên luôn xảy ra các quá trình thuận nghịch để đưa hệ đến trạng thái cân bằng. Nhưng càng đến trạng thái cân bằng thì chuyển động nhiệt của hệ càng hỗn loạn và hệ càng chuyển động hỗn loạn thì entropy của hệ càng tăng. Như vậy, entropy đã có liên quan chặt chẽ với sự mất trật tự của một hệ nhiệt động. Cũng như sự mất trật tự của vũ trụ

tăng theo thời gian thì entropy cũng tăng theo thời gian. Có thể khái quát mối liên hệ này là: entropy là một đại lượng vật lý xác định mức độ mất trật tự của hệ. Entropy của hệ càng tăng thì độ mất trật tự của hệ càng lớn. Nói một cách khác, entropy là một đại lượng đo mức độ mất trật tự của các nguyên tử và phân tử trong một hệ nhiệt động.

Những ví dụ sau đây có thể minh chứng cho luận điểm này:

1. Tăng thể tích đột ngột của một bình chứa khí cách nhiệt, entropy của hệ tăng kéo theo sự mất trật tự của các nguyên tử khí cũng tăng vì không gian chuyển động tự do của các phân tử khí nhiều hơn.

2. Cung cấp một nhiệt lượng cho một bình chứa khí có thể tích xác định làm cho nhiệt độ của khối khí tăng lên. Trong mọi trường hợp, entropy của hệ phải tăng. Bởi sự mất trật tự của các phân tử khí cũng tăng theo vận tốc trung bình của các phân tử khí, tức là tăng lên theo $\sqrt{T}$.

3. Khi những vòng xoáy của cốc nước giảm dần. Quá trình tự phát này làm cho entropy của hệ tăng. Kết quả là sự mất trật tự của hệ tăng lên (vì chuyển động xoáy ban đầu là trật tự hơn).

Trong nhiệt động lực học thống kê, Ludwig Boltzmann (1844 – 1906) đã đưa ra mô hình mô tả mối liên hệ giữa entropy và sự mất trật tự bằng phương trình định lượng: $S = k_B \ln w$ với k_B là hệ số tỷ lệ mang tên ông (hằng số Botlzmann) và w là số đo độ mất trật tự của hệ. Được gọi là hàm xác suất thống kê, đó chính là số cách mà các nguyên tử trong một hệ nhiệt động có thể sắp xếp khác nhau nhưng không làm thay đổi tính chất bên ngoài của hệ.

Một ứng dụng vô cùng quan trọng của entropy đó là nguyên lý hoạt động của một trong rất nhiều phương pháp để tạo ra nhiệt độ rất thấp. Đó là phương pháp: khử từ đoạn nhiệt các muối thuận từ mà ta sẽ xem xét ở phần sau.

BÀI TẬP VÍ DỤ

1. Một vật có khối lượng m và nhiệt dung C được nung nóng từ nhiệt độ T_1 đến nhiệt độ T_2. Sự thay đổi entropy là bao nhiêu ?

Bài giải: Độ biến thiên entropy được tính theo phương trình:

$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$ và dQ liên quan với T bằng phương trình $dQ = mC.dT$

với dT là sự thay đổi nhiệt độ từ T_1 đến T_2 vậy:

$$\Delta S = \int_1^2 mC\frac{dT}{T} = mC\ln(\frac{T_2}{T_1})$$

2. Một khối nước đá có khối lượng m = 235g cho nóng chảy thành nước ở nhiệt độ 0°C. Tính độ biến thiên entropy của khối nước đá và sự biến thiên entropy của môi trường xung quanh trong quá trình trên. Biết rằng nhiệt nóng chảy của nước đá là 333 kJ/kg.

Bài giải: Độ biến thiên entropy của khối nước đá được tính theo phương trình:

$$\Delta S = S_{nước} - S_{nước\ đá} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T}\int dQ = \frac{Q}{T}$$

Q chính là nhiệt lượng cung cấp cho m gam nước đá nóng chảy ở 0°C:

$$Q = mL = 0{,}235kg.333kJ/kg = 7{,}83.10^4 J$$

Vậy: $$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{7{,}83.10^4 J}{273K} = 287J/K$$

Theo đầu bài thì môi trường xung quanh chính là nguồn nhiệt cung cấp nhiệt lượng cho khối nước đá tan thành nước. Vì vậy, độ biến thiên entropy của môi trường sẽ có giá trị bằng nhưng ngược dấu với độ biến thiên entropy của khối nước đá nghĩa là:

$$\Delta S_{môi\ trường} = -278J/K$$

Đây là một quá trình thuận nghịch của hệ và môi trường nên độ biến thiên entropy của tổng phải bằng không. Tức là entropy của tổng không thay đổi.

5.5.8. Entropy của khí lý tưởng

Tính entropy (ΔS) của một khối khí lý tưởng trong một quá trình biến đổi cân bằng từ trạng thái 1(P_1, V_1, T_1) sang trạng thái 2(P_2, V_2, T_2).

a) Quá trình đẳng nhiệt (T = const)

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} \qquad (5.18)$$

b) Quá trình đẳng tích

V = const nên dV = 0 vậy $dQ = dU = mC_V dT$ (5.19)

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mC_V}{T} dT = mC_V \ln\frac{T_2}{T_1}$$

c) Quá trình đoạn nhiệt (dQ = 0)

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = 0$$

Suy ra: S = 0, vì vậy quá trình đoạn nhiệt còn gọi là quá trình đẳng entropy.

d) Quá trình bất kỳ

Theo nguyên lý thứ nhất $dQ = dU - dA$, trong đó $dA = -pdV$, ta có:

$$dQ = dU + pdV \tag{5.20}$$

Mặt khác nội năng của khối khí là:

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT$$

Áp suất của khối khí được suy ra từ phương trình trạng thái:

$$p = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V} \tag{5.21}$$

Thay các giá trị của dU và p vào biểu thức dQ ta có:

$$dQ = \frac{m}{\mu} C_V dT + \frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} \tag{V.22}$$

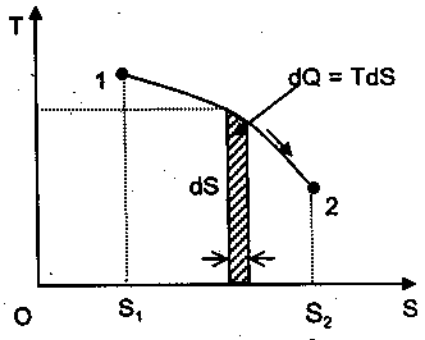
Vậy entropy của khối khí bất kỳ sẽ là:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} C_P \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{5.23a}$$

Tương tự như vậy nếu thông số là p và V thì biểu thức entropy sẽ là:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{5.23b}$$

Chú ý: Trong chương II, công thực hiện của một quá trình nhiệt động có thể biểu diễn trên giản đồ p – V. Trong chương này ta có khái niệm về đại lượng entropy $dS = \frac{dQ}{T}$. Sử dụng khái niệm này ta có thể dùng giản đồ T – S thay cho giản đồ p – V để tính nhiệt lượng dQ. Nếu chọn giá trị của

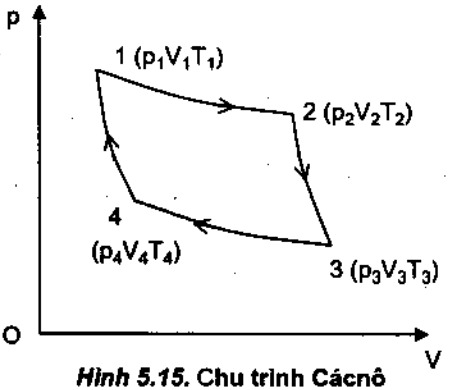


Hình 5.14. **Nhiệt lượng biểu diễn trên giản đồ T–S**

entropy tại gốc tọa độ TS bằng không thì trên đồ thị ta biểu diễn mỗi trạng thái cân bằng của hệ bằng một điểm và một quá trình cân bằng bằng một đường cong như hình 5.14. Trên hình này nhiệt lượng mà hệ nhận được trong một quá trình nhỏ là dQ = TdS chính là diện tích gạch chéo trong hình. Nhiệt lượng của quá trình sẽ là dương nếu hệ tiến hành theo chiều dương của trục S và sẽ có giá trị âm nếu hệ tiến hành theo chiều ngược lại.

BÀI TẬP MẪU

1. Một máy nhiệt làm việc bằng không khí đốt nóng theo chu trình Cácnô (hình 5.15). Tại thời điểm ban đầu không khí có thể tích là V_1 = 2lít, áp suất là p_1 = 7at và nhiệt độ là T_1 = 127°C. Sau khi dãn nở đẳng nhiệt lần thứ nhất có thể tích là V_2 = 5lít và sau khi dãn đoạn nhiệt có thể tích V_3 = 8,1lít. Tìm:



Hình 5.15. Chu trình Cácnô

1) Các tọa độ (p, V, T) của giao điểm các đoạn đường đẳng nhiệt và đoạn nhiệt (1; 2; 3; 4) của chu trình.

2) Công sinh ra trong mỗi quá trình của chu trình.

3) Công sinh ra trong cả chu trình.

4) Hiệu suất của chu trình.

5) Nhiệt lượng mà máy nhiệt lấy từ nguồn nóng và nhiệt lượng mà máy nhiệt nhả cho nguồn lạnh sau một chu trình ?

Bài giải: Tóm tắt đầu bài:

$$\text{Cho: } \begin{cases} p_1 = 7at = 7.9,81.10^4 N/m^2 \\ T_1 = 400K \\ V_1 = 2l = 2.10^{-3} m^3 \\ V_2 = 5l = 5.10^{-3} m^3 \\ V_3 = 8,1l = 8,1.10^{-3} m^3 \end{cases} \quad \text{Tìm: } \begin{cases} p_2 = ? \\ p_3 = ? \\ p_4 = ? \\ V_4 = ? \\ A_{12} = ?, A_{23} = ? \\ A_{34} = ?, A_{41} = ? \\ \eta = ?, Q_1 = ?, Q_2 = ? \end{cases}$$

Áp dụng phương trình trạng thái khí lý tưởng, tại thời điểm ban đầu ta tính được giá trị $\frac{m}{\mu}$:

$$p_1V_1 = \frac{m}{\mu}RT_1$$

Suy ra:

$$\frac{m}{\mu} = \frac{p_1V_1}{RT_1} = \frac{7\times9,81.10^4\times2.10^{-3}}{8,31.10^3\times400} = 0,427.10^{-3}\text{kmol.}$$

1. Tính tọa độ (PV)

Quá trình 1 – 2 là đẳng nhiệt nên:

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

$$p_2 = P_1\frac{V_1}{V_2} = 7\times9,81.10^4\times\frac{2}{5}$$

$$p_2 = 2,8\times9,81.10^4\,N/m^2 = 27,56.10^4\,N/m^2$$

Quá trình 2 – 3 là quá trình đoạn nhiệt nên:

$$P_2V_2^\gamma = P_3V_3^\gamma$$

$$p_3 = p_2\left(\frac{V_2}{V_3}\right)^\gamma = 27,56.10^4\times\left(\frac{5}{8,1}\right)^{1/4}$$

$$p_3 = 14,18.10^4\,N/m^2$$

Quá trình 3–4 là đẳng nhiệt nên ta có:

$$p_3V_3 = p_4V_4 = \frac{m}{\mu}RT_2$$

$$T_2 = \frac{p_3V_3}{\frac{m}{\mu}R} = \frac{14,18.10^4\times8,1.10^{-3}}{0,427.10^{-3}\times8,31.10^3}$$

$$T_2 = 330^0K$$

Quá trình 4–1 là đoạn nhiệt nên ta có:

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1}$$

$$V_4 = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}\times V_1$$

$$V_4 = \left(\frac{400}{330}\right)^{\frac{1}{1,4-1}} \times 2.10^{-3} = 3,22.10^{-3}\,m^3$$

Điểm 3 và điểm 4 đều nằm trên đường đẳng nhiệt 3 – 4 nên:

$$p_4V_4 = p_3V_3 \rightarrow p_4 = p_3\frac{V_3}{V_4}.$$ Thay số:

$$p_4 = 14,18.10^4 \times \frac{8,1}{3,22} = 35,31.10^4 N/m$$

Tập hợp các kết quả thu được ở trên ta tìm được tọa độ những giao điểm của đường đẳng nhiệt và đoạn nhiệt:

$$\begin{cases} V_1 = 2.10^{-3}\,m^3 \\ p_1 = 7 \times 9,81 \times 10^4\,N/m^2 \end{cases} \quad \begin{cases} V_2 = 5.10^{-3}\,m^3 \\ p_2 = 27,56 \times 10^4\,N/m^2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} V_3 = 8,1.10^{-3}\,m^3 \\ p_3 = 14,18 \times 10^4\,N/m^2 \end{cases} \quad \begin{cases} V_4 = 3,22.10^{-3}\,m^3 \\ p_4 = 35,31 \times 10^4\,N/m^2 \end{cases}$$

2. Tính công trong mỗi quá trình của chu trình:

a) Quá trình đẳng nhiệt (1 – 2): Áp dụng phương trình $A = \int pdA$ ta được:

$$A_{12} = \frac{m}{\mu}RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$$

Thay số:

$$A_{12} = 0,422.10^3 8,31.10^3 \times 400 \times \ln\frac{5}{2} = 1300J$$

b) Quá trình đoạn nhiệt 2–3: Sử dụng kết quả công sinh ra trong quá trình đoạn nhiệt ta có:

$$A_{23} = \frac{p_2V_2 - p_4V_4}{\gamma - 1}$$

$$A_{23} = \frac{2,8.9,81.10^4.5.10^3 - 14,18.10^4.8,1.10^{-3}}{1,4-1} = 620J$$

c) Quá trình đẳng nhiệt 3–4: (Tương tự như mục a)

$$A_{34} = \frac{m}{\mu}RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3}$$

$$A_{34} = 0,427.10^3.8,31.10^3.330.\ln\frac{3,22}{8} = -1070J$$

d) Quá trình đoạn nhiệt 4–1: (tương tự như mục b)

$$A_{41} = \frac{p_4V_4 - p_1V_1}{\gamma - 1} = \frac{35,31.10^4 \times 3,22.10^{-3} - 7 \times 9,81.10^4 \times 2.10^{-3}}{1,4 - 1} = -620J$$

3. Công trong cả chu trình bằng tổng công của cả quá trình:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}$$

$$A = (1300 + 620 - 1070 - 620)J = 230J$$

4. Hiệu suất của chu trình

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{400 - 330}{400} = 17,5\%$$

5. Nhiệt lượng lấy từ nguồn nóng:

$$Q_1 = \frac{A}{\eta} = \frac{230}{0,175} = 1300J = 312calo$$

6. Nhiệt lượng nhả cho nguồn lạnh:

$$Q_2 = Q_1 - A = 1300 - 230 = 1070J = 256calo$$

2. Tính độ biến thiên entropy khi biến đổi 10 gam nước đá từ –20°C thành hơi nước ở 100°C. Biết: nhiệt dung riêng của nước đá là $C_1 = 0,5kCal/kg.độ$. Nhiệt nóng chảy của nước đá ở 0°C là $\lambda = 80kCal/kg$. Nhiệt hoá hơi của nước ở 100°C là $L = 539kCal/kg$. Nhiệt dung riêng của nước đá là $C_2 = 1kCal/kg.độ$.

Bài giải:

Cho:
- Nước biến đổi từ nước đá đến hơi nước:
- $T_1 = -20\ ^\circ C$, $T_2 = 100\ ^\circ C$, $T_o = 0\ ^\circ C$
- $m = 10g = 10^{-2}kg$
- $C_1 = 0,5\ kCal/kg.độ$
- $\lambda = 80kCal/kg$
- $L = 539kCal/kg$
- $C_2 = 1\ kCal/kg.độ$

Tìm $\Delta = ?$

Độ biến thiên entropy được xác định bằng công thức:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} \frac{dQ}{T}$$

Ở đây trạng thái 1 ứng với nước đá – 20°C, trạng thái 2 ứng với hơi nước ở 100°C. Như vậy từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối hệ sẽ biến đổi theo các quá trình: nước đá chuyển thành nước, từ nước chuyển thành nước sôi và cuối cùng là chuyển thành hơi.

1. Nhiệt lượng cần thiết để đốt nóng m kg nước đá tăng lên dT độ là:

$$Q_1 = mC_1dT$$

Do đó:

$$S_1 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_0} mC_1 \frac{dT}{T} = mC_1 \ln \frac{T_0}{T_1}$$

2. Nhiệt lượng cần thiết để làm nóng chảy m kg nước đá ở nhiệt độ T_0 (hoặc là nhiệt nóng chảy của m kg nước đá):

$$Q_2 = m\lambda$$

Do đó:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_0} = \frac{m\lambda}{T_0}$$

3. Đun nóng m kg nước từ T_0 lên T_2 độ biến thiên entropy bằng:

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_2} mC_2 \frac{dT}{T} = mC_2 \ln \frac{T_2}{T_0}$$

4. Để biến đổi m kg nước đá ở T_2 thành hơi nước cần một nhiệt lượng là:

$$Q_4 = mL$$

Do đó:

$$\Delta S_4 = \frac{Q_4}{T_2} = \frac{mL}{T_2}$$

Vậy độ biến thiên entropy trong các quá trình trên bằng:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S = m(C_1 \ln \frac{T_0}{T_1} + \frac{\lambda}{T_0} + C_2 \ln \frac{T_2}{T_0} + \frac{L}{T_2})$$

Trong đó: $T_1 = -20 + 273 = 293$ K

$T_1 = 273$ K

$T_2 = 100 + 273 = 373$ K

Thay số vào phương trình ΔS của hệ ta được:

$$\Delta S = 10^{-2}(0,5_1 \ln\frac{273}{253} + \frac{80}{273} + 1.\ln\frac{373}{273} + \frac{593}{373})$$

$$\Delta S = 21.10^{-3} \text{kCal/độ}.$$

BÀI TẬP

1. Một máy nhiệt lý tưởng làm việc theo chu trình Cácnô có công suất là 73.600W. Nhiệt độ nguồn nóng là 100°C. Nhiệt độ nguồn lạnh là 0°C. Tính:

a) Hiệu suất của máy ?

b) Nhiệt lượng máy thu được trong một giây ?

c) Nhiệt lượng máy nhả cho nguồn lạnh trong một giây ?

Đáp số: $\eta = 26,8\%$, $Q_1 = 65.000$ Cal, $Q_2 = 48.000$ Cal

2. Bỏ 100 gam nước đá ở 0°C vào 400 gam nước ở 30°C trong một bình có cách nhiệt lý tưởng. Tính độ biến thiên entropy của hệ trong quá trình trao đổi nhiệt. Từ đó suy ra rằng: nhiệt lượng truyền từ vật nóng sang vật lạnh. Biết nhiệt nóng chảy của nước đá ở 0°C là $\lambda = 80$kCal/kg.

Đáp số: $\Delta S = 0,8$ Cal/độ,

$\Delta S > 0$ vậy quá trình truyền nhiệt từ nóng sang lạnh.

3. Tính độ tăng entropy khi đun nóng 1 gam nước ở 0°C thành hơi nước ở 100°C.

Hướng dẫn: Quá trình biến đổi nước ở 0°C thành hơi nước ở 100°C gồm:

– Quá trình nước nóng lên đến 100°C.

– Nhiệt dung riêng của nước là C = 1kCal/kg.độ.

– Quá trình nước hoá hơi ở 100°C.

– Nhiệt hoá hơi của nước L = 539kCal/kg.

Ứng với quá trình 1: $\Delta S_1 = \int_{T_2}^{T_1} mC\frac{dT}{T}$

Ứng với quá trình 2: $\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} = \frac{mL}{T_2}$

Đáp số: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 1{,}76$ Cal/độ.

5.6. PHƯƠNG PHÁP HÀM NHIỆT ĐỘNG

5.6.1. Khái niệm về phương pháp hàm nhiệt động

Đây là phương pháp giải tích, dựa trên sự vận dụng phương trình cơ bản của nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học là đại lượng entropy có dạng vi phân là $dS \geq \frac{dQ}{T}$ kết hợp với phương trình cơ bản của nguyên lý thứ nhất có dạng vi phân là $dQ = dU + dA$, do đó $TdS \geq dU + dA$. Phương pháp này được Gibbs nêu lên lần đầu tiên.

Từ phương trình $TdS \geq dU + dA$, ta đưa vào những hàm trạng thái khác nhau theo những điều kiện khác nhau. Các hàm trạng thái này gọi là các hàm nhiệt động và độ biến thiên của chúng là các vi phân toàn phần. Trên cơ sở đó, nếu biết một hàm thế nhiệt động ta có thể tìm được phương trình trạng thái và các tính chất chung của hệ.

Với các hệ đơn giản: phương trình cơ bản nhiệt động lực học có dạng:

$$TdS = dU + dA = dU + pdV \qquad (5.24)$$

Phương trình (5.24) chứa năm thông số trạng thái là T, S, U, p và V. Nhưng muốn xác định trạng thái của hệ chỉ cần hai thông số. Vậy nếu lựa chọn 2 trong 5 thông số trên làm biến số độc lập thì phương trình cơ bản chỉ còn chứa 3 thông số chưa biết. Trong thực tế chỉ cần biết một hàm nhiệt động là hàm của các thông số độc lập được chọn là có thể xác định được các đại lượng cần thiết khác.

Từ phương trình (5.24) ta có

$$dU = TdS - pdV \qquad (5.25)$$

5.6.2. Hàm nội năng (U)

Trong năm thông số trạng thái nêu trên là T, S, U, p và V thì U là hàm nội năng. Nếu chọn các biến số độc lập là S và V đều là hằng số theo phương trình (5.25) ta có: $dU = 0$, nghĩa là nội năng của hệ không đổi

trong phương trình thuận nghịch đẳng entropy (S = const) và đẳng tích (V = const). Hàm nội năng có dạng:

$$U = U(S, V)$$

Lấy vi phân của biểu thức:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s dV \tag{5.27}$$

So sánh hai phương trình (5.25) và (5.27) ta có:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v \text{ và } p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s \tag{5.28}$$

Nếu lấy đạo hàm bậc hai của hàm U = U(S, V) ta được:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = T\left(\frac{\partial T}{T\partial S}\right)_v = T\left(\frac{\partial T}{\partial Q}\right)_v = \frac{T}{C_v} \tag{5.29}$$

(Vì $dQ = TdS$ và $C_V = \frac{dQ}{dT}$)

Suy ra:

$$C_v = \left(\frac{T}{\partial^2 U / \partial S^2}\right)_v \tag{5.30}$$

Sử dụng điều kiện cân bằng: $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)$ kết hợp với hai phương trình T và p trong (5.28) ta có:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v \tag{5.31}$$

U chính là hàm thế nhiệt động, bởi vì khi coi S và V là hằng số, các biến số khác như T và p được xác định bằng cách lấy tích phân U theo S và V. Nói cách khác, đạo hàm U theo S và V biểu thị tất cả các tính chất nhiệt động của hệ.

5.6.3. Hàm năng lượng tự do (F)

Chọn các biến số độc lập là T và V, ta có một hàm gọi là hàm năng lượng tự do (F) của hệ. F còn gọi là hàm Helmholtz:

$$F = F(T,V) = U - TS \tag{5.32}$$

Với U là nội năng của hệ và TS được gọi là năng lượng liên kết. Ta có:

$$dF = du - TdS$$

Theo phương trình (5.25) $dU = TdS - pdV$ nên:

$$dF = -SdT - pdV \tag{5.33}$$

Từ phương trình (5.32) lấy vi phân toàn phần:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \tag{5.34}$$

So sánh hai phương trình (5.33) và (5.34) ta có:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{5.35a}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{5.35b}$$

Tương tự như phương trình (5.29) và (5.30) ta thu được:

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \tag{5.36}$$

Áp dụng điều kiện cân bằng ta có: $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)$

$$\left[\frac{\partial S}{\partial V}\right]_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{5.37}$$

Như vậy đạo hàm của hàm năng lượng tự do F theo T và V ta cũng thu được các biểu thức biểu thị các tính chất của hệ.

5.6.4. Hàm thế nhiệt động Gibbs (G)

Chọn các biến số độc lập T và p, ta có hàm đặc trưng $G(T,p) = U - TS - pV$ được gọi là hàm thế nhiệt động Gibbs.

Từ hàm G(T,p) ta có vi phân hai vế

$$dG = -SdT + Vdp \tag{5.38}$$

mà $$G = F + pV = U - TS + pV$$

ta có: $$dG = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T dp \tag{5.39}$$

Kết hợp hai phương trình (5.38) và (5.39) suy ra:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{5.40a}$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{5.40b}$$

Lấy đạo hàm bậc hai của hàm G ta thu được giá trị nhiệt dung C_p:

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \tag{5.41}$$

Sử dụng điều kiện cân bằng ta có:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial p}\right)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{5.42}$$

Trở lại phương trình (5.38): dG = – SdT + Vdp với giả thiết T và p đều là hằng số. Ta có:

$$dG \leq 0 \begin{cases} dG = 0 \text{ khi quá trình là đẳng nhiệt – đẳng áp thuận nghịch} \\ dG < 0 \text{ khi quá trình là đẳng nhiệt – đẳng áp bất thuận nghịch} \end{cases}$$

Nghĩa là: Nếu hệ thực hiện quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp thuận nghịch thì hàm thế nhiệt động G không thay đổi. Nếu hệ thực hiện quá trình đẳng nhiệt – đẳng áp bất thuận nghịch thì thế nhiệt động G sẽ giảm đi. Như vậy: nếu hệ là mở, tức là có trao đổi nhiệt với môi trường, thì năng lượng tự do và thế nhiệt động G đều đóng vai trò của entropy (S).

5.6.5. Hàm Entanpi (H)

Nếu chọn các biến số độc lập là S và p thì hàm đặc trưng sẽ là:

$$H(S,p) = U + pV \tag{5.43}$$

Hàm H(S,p) được gọi là hàm Entanpi.

Lấy vi phân và kết hợp với phương trình TdS = dU + pdV tả có:

$$dH = TdS + Vdp \tag{5.44}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p ds + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_s ds \tag{5.45}$$

Kết hợp hai phương trình (5.44) và (5.45) ta có:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \tag{5.46a}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \tag{5.46b}$$

Lấy đạo hàm bậc hai của Entanpi và thay dQ=TdS ta có:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial Q}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = T\left(\frac{\partial T}{\partial Q}\right)_p = \frac{T}{C_p} \tag{5.47}$$

Suy ra:

$$C_p = \frac{T}{\left(\partial^2 H / \partial S^2\right)_p} \tag{5.48}$$

Áp dụng điều kiện cân bằng $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}\right) = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}\right)$ ta thu được:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{5.49}$$

Ý nghĩa vật lý của hàm entanpi: với quá trình đẳng áp, độ biến thiên entanpi có trị số bằng nhiệt lượng hấp thụ của hệ trong quá trình đó. Vì thế người ta còn gọi hàm entanpi là hàm nhiệt.

$$(dH)_p = (TdS)_p = (dQ)_p = C_p dT \tag{5.50}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{5.51}$$

5.6.6. Hàm nhiệt động suy rộng

Có thể sử dụng các hàm nhiệt động đặc trưng suy rộng cho các hệ phức tạp. Từ phương trình biểu diễn công nguyên tố dA = Fds = pdV ta có thể nói p là lực suy rộng và dV là tọa độ suy rộng.

Như vậy ta có thể xuất phát từ phương trình:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + dA}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \tag{5.52}$$

$$TdS = dU + pdV = dU + \sum_{i=1} A_i da_i \tag{5.53}$$

Với A_i là lực suy rộng, da_i là tọa độ suy rộng của nguyên tố thứ i và a_i là thông số ngoại của hệ.Trường hợp tổng quát:

Nếu trạng thái của hệ được xác định bằng hàm nội năng theo các thông số S và a_i: $U = U(S, a_i)$ thì vi phân của nó là:

$$dU = TdS - \sum_{i=1} A_i da_i \tag{5.54}$$

Nếu trạng thái của hệ được xác định bằng hàm năng lượng tự do với các thông số ngoại a_i và nhiệt độ T thì hàm thế nhiệt động là:

$$F = U - TS \tag{5.55}$$

Lấy vi phân của biểu thức này ta có:

$$dF = -SdT - \sum_{i} A_i da_i \tag{5.56}$$

Nếu trạng thái của hệ được xác định bằng hàm thế nhiệt động Gibbs với các biến số p, T và a_1, a_2, ..., a_n thì hàm thế nhiệt động sẽ là: $G = U - TS + pV$ và vi phân của nó là:

$$dG = -SdT + Vdp - \sum_{i} A_i da_i \tag{5.57}$$

5.6.7. Các tính chất của hàm nhiệt động

– Tất cả các hàm nhiệt động đều là hàm đơn giá và là cộng tính.

– Khi các biến cố đặc trưng là các hằng số thì các cực trị của hàm số ứng với các điều kiện cân bằng của hệ (ví dụ: cực tiểu năng lượng, cực đại entropi v v...).

– Nếu cho biết một hàm nhiệt động nào đó của hệ thì ta có thể tìm được các hàm nhiệt động khác. Ví dụ: Biết hàm năng lượng tự do F hay hàm nhiệt động Gibbs của hệ thì có thể tìm được nội năng U của hệ. Chẳng hạn biết F:

$$F = U - TS$$

Ta tìm được U:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{5.58a}$$

Biết: $G = U - TS + pV$ ta tìm được U:

$$U = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{5.58b}$$

Và cũng tìm được hàm entanpi (H):

$$H = U + pV = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (5.58c)$$

Các phương trình (5.58a, b, c) trên đây được gọi là các phương trình Gibbs – Helmholtz.

5.6.8. Hàm nhiệt động của các hệ nhiệt động có số hạt thay đổi

Trong thực tế, nhiều trường hợp biến đổi trạng thái của hệ không chỉ xảy ra khi một vài thông số trạng thái biến đổi mà cả khi số lượng phân tử của hệ thay đổi (ví dụ: hệ bao gồm chất lỏng và hơi bão hoà. Ở đây các phân tử chất lỏng có thể chuyển thành hơi bão hoà và ngược lại). Sự thay đổi số hạt của hệ cũng làm cho các hàm nhiệt động thay đổi như nội năng chẳng hạn. Do vậy biểu thức biến thiên nội năng của hệ có dạng tổng quát là:

$$dU = dQ - dA + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (5.59)$$

Ở đây dn_i là số hạt biến đổi trong hệ. Trong quá trình cân bằng ta có:

$$dQ = TdS$$

Và:
$$dA = \sum_k A_k da_k \qquad (5.60)$$

Như vậy phương trình cơ bản của nhiệt động lực học cho hệ có số hạt thay đổi trong quá trình cân bằng là:

$$TdS = dU + \sum_k A_k da_k - \sum_i \mu_i dn_i \qquad (5.61)$$

Trong quá trình không cân bằng phương trình sẽ là:

$$TdS > dU + \sum_k A_k da_k - \sum_i \mu_i dn_i \qquad (5.62)$$

Trong đó μ_i được gọi là thế hoá của các hạt loại i của hệ và có biểu thức là:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_s \qquad (5.63)$$

Từ phương trình (5.61) ta có thể tìm được vi phân của tất cả các thế nhiệt động của hệ có số hạt thay đổi. Để đơn giản, ta chỉ xét một hệ chịu tác dụng của áp suất (p) từ mọi phía. Ta có:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.64)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.65)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.66)$$

$$dH = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.67)$$

Từ các biểu thức này ta có thế hoá học là:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p} \quad (5.68)$$

Tức là, lấy vi phân của một trong các hàm nhiệt động theo số hạt biến thiên của hệ ta có giá trị thế hoá μ.

5.6.9. Ví dụ về điều kiện cân bằng nhiệt động

Dựa vào các hàm nhiệt động ta có thể tìm các điều kiện cân bằng nhiệt động của một hệ hỗn hợp có số hạt thay đổi. Xét một hệ hỗn hợp đơn giản bao gồm hai pha: lỏng và hơi bão hoà. Điều kiện cân bằng nhiệt động là:

$$P_1 = P_2$$

$$T_1 = T_2$$

Vậy, khi có sự cân bằng nhiệt động giữa hai pha thì áp suất (p) và nhiệt độ (T) là một hằng số. Theo các phần trên đã xét, ta thấy khi hệ cân bằng thì thế nhiệt động G của hệ không thay đổi nên:

$$dG = 0$$

Mặt khác từ biểu thức: $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$, khi T và p là hằng số thì:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0$$

Ở đây chỉ số 1 được quy định cho pha lỏng và chỉ số 2 cho pha hơi bão hoà.

Khi hệ ở trạng thái cân bằng, số hạt chuyển từ pha nọ sang pha kia phải bằng nhau, nên:

$$dn_1 = dn_2$$

Do vậy: $(\mu_1 - \mu_2)dn_1 = 0$

Nghĩa là: $\mu_1 = \mu_2$

Các biểu thức $p_1 = p_2, T_1 = T_2$ và $\mu_1 = \mu_2$ là các điều kiện cân bằng của hệ hỗn hợp hai pha. Trong đó, $p_1 = p_2$ mô tả cân bằng về mặt cơ học; $T_1 = T_2$ cho biết năng lượng trao đổi giữa hai pha phải bằng nhau; còn $\mu_1 = \mu_2$ chỉ rõ không chỉ số hạt biến thiên giữa hai pha khi cân bằng nhau mà mô tả năng lượng trung bình được tải do các hạt đó cũng phải bằng nhau.

Mở rộng cho bài toán, cho trường hợp một hệ gồm n pha hỗn hợp thì các điều kiện cân bằng sẽ là:

$$\begin{cases} p_1 = p_2 = ...p_i = ...p_n \\ T_1 = T_2 = ...T_i = ...T_n \\ \mu_1 = \mu_2 = ...\mu_i = ...\mu_n \end{cases}$$

TÓM TẮT CHƯƠNG 5

1. Hạn chế của nguyên lý thứ I

Không cho biết quá trình diễn biến của một quá trình nhiệt động. Trong thực tế nhiều quá trình chỉ xảy ra theo một chiều duy nhất mà không thể xảy ra theo chiều ngược lại.

Công và nhiệt là các đại lượng sinh ra trong quá trình biến đổi trạng thái. Chúng đều là hàm của quá trình có những điểm giống và khác nhau.Mặc dù, công và nhiệt có thể chuyển hoá cho nhau nhưng nhiệt lượng không thể chuyển hoá hoàn toàn thành công. Nguyên lý I không cho biết chất lượng của các nguồn nhiệt khác nhau thì hệ quả khác nhau.

2. Quá trình thuận nghịch và quá trình bất thuận nghịch

Người ta quy ước: một quá trình nhiệt động xảy ra theo chiều kim đồng hồ là dương và ngược lại là âm. Quá trình thuận nghịch là quá trình xảy ra đối với chiều thuận và chiều nghịch ở mọi thời điểm là hoàn toàn như nhau, còn quá trình bất thuận nghịch là quá trình xảy ra hai chiều thuận nghịch không hoàn toàn như nhau.

Trong một quá trình thuận nghịch, nội năng của hệ không thay đổi. Nhiệt lượng mà hệ nhận vào trong quá trình thuận bằng nhiệt lượng mà hệ toả ra cho môi trường trong quá trình nghịch và công mà hệ nhận được trong quá trình thuận bằng công mà hệ cung cấp cho môi trường trong quá trình nghịch. Sau khi hoàn thành một quá trình thuận nghịch, công và nhiệt được bảo toàn vì vậy môi trường xung quanh không bị ảnh hưởng gì.

Trong quá trình bất thuận nghịch công và nhiệt không được bảo toàn vì vậy sau khi kết thúc một quá trình không thuận nghịch, môi trường xung

quanh bị biến đổi. Sự biến đổi này gây ra do sự chênh lệch công và nhiệt của quá trình thuận và quá trình nghịch trao đổi với môi trường.

3. Ý nghĩa của quá trình thuận – nghịch và quá trình bất thuận nghịch

Quá trình thuận nghịch là quá trình lý tưởng, còn trong thực tế thường xảy ra quá trình bất thuận nghịch. Trong quá trình bất thuận nghịch, có một chiều xảy ra tự phát để đưa quá trình đến trạng thái cân bằng.

Quá trình thuận nghịch là quá trình có lợi nhất về phương diện công và nhiệt vì vậy nó được vận dụng vào việc chế tạo các máy nhiệt và máy lạnh. Trong thực tế, một động cơ hoạt động càng gần đến quá trình thuận – nghịch thì hiệu suất đạt được càng lớn.

4. Chu trình Cácnô

Được cấu tạo bằng hai quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch và hai quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch kế tiếp nhau. Hoạt động của nó là sự nối tiếp của bốn quá trình liên tục, đó là quá trình dãn nở khí đẳng nhiệt, quá trình dãn nở khí đoạn nhiệt, quá trình nén khí đẳng nhiệt và quá trình nén khí đoạn nhiệt.

Hiệu suất của chu trình Cácnô được định nghĩa:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

trong đó Q_2 và Q_1 là nhiệt lượng hệ nhận từ nguồn nóng và nhả cho nguồn lạnh, T_1 và T_2 là nhiệt độ tương ứng.

Từ chu trình Cácnô có thể phát biểu định lý Cácnô về hiệu suất của các động cơ thuận nghịch hoạt động với hai nguồn nhiệt cho trước.

5. Phát biểu nguyên lý thứ II

Hai cách phát biểu nguyên lý thứ II dựa trên cơ sở hoạt động của máy nhiệt và máy lạnh.Trong đó máy nhiệt là một hệ có thể biến nhiệt thành công và công thành nhiệt, còn động cơ nhiệt có thể biến nhiệt thành công. Máy lạnh sử dụng công để chuyển nhiệt từ nguồn lạnh sang nguồn nóng.

Cách phát biểu nguyên lý thứ II dựa trên cơ sở hoạt động của máy nhiệt, đó là cách phát biểu của Thomson: Không thể tồn tại một quá trình biến nhiệt lượng hoàn toàn thành công mà không để lại dấu vết gì cho môi trường xung quanh. Hoặc không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại II. Cách phát biểu thứ II dựa trên nguyên lý hoạt động của máy lạnh, đó là cách phát biểu của Claudiut: không thể tồn tại một quá trình truyền nhiệt từ môi trường lạnh sang môi trường nóng hơn mà không để lại dấu vết gì cho môi trường xung quanh. Hoặc: không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu. Có thể chứng minh được rằng: hai cách phát biểu trên là hoàn toàn tương đương nhau.

6. Ứng dụng của nguyên lý thứ II

Để chế tạo các thiết bị phục vụ đời sống và khoa học kỹ thuật như các máy nhiệt, máy lạnh và bơm nhiệt.

Entropy: đây là đại lượng đặc trưng cho nguyên lý thứ II có biểu thức là $dS = \frac{dQ}{T}$. Đại lượng này không phụ thuộc vào quá trình biến đổi trạng thái mà chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của quá trình.

Sự biến thiên entropy trong quá trình thuận nghịch và quá trình bất thuận nghịch được mô tả bằng phương trình:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f dS \geq 0.$$

Dấu bằng (=) mô tả quá trình thuận nghịch, dấu (>) mô tả quá trình bất thuận nghịch.

7. Nguyên lý tăng entropy

Trong một hệ cô lập entropy luôn luôn tăng: $\Delta S > 0$.

8. Quá trình tự phát

Mọi quá trình xảy mà không cần có nguyên nhân từ bên ngoài mà chỉ do bản chất bên trong của hệ chịu tác động gọi là quá trình tự phát. Một quá trình tự phát xảy ra phải thoả mãn mọi nguyên lý bảo toàn vật lý và phải bảo đảm nguyên lý tăng entropy.

Nội năng và entropy là hai đại lượng đặc trưng cho quá trình tự phát xảy ra trong một hệ cô lập. Hai đại lượng này đặc trưng cho sự tuân thủ nguyên lý thứ nhất và nguyên lý thứ II của nhiệt động lực học và là một thông số nhiệt động. Một hệ cô lập chỉ biến đổi theo một chiều duy nhất là chiều tăng entropy. Giá trị entropy đạt được là cực đại khi hệ ở trạng thái cân bằng. Entropy được ví như mũi tên thời gian.

Entropy liên quan đến chuyển động hỗn loạn của các phần tử tạo nên hệ, vì vậy: entropy là đại lượng đo mức độ mất trật tự trong một hệ nhiệt động và được mô tả bằng phương trình $S = k_B \ln W$ trong đó W là hàm xác suất thống kê, là số đo độ mất trật tự của hệ. Entropy là một đại lượng cộng tính.

Ứng dụng sự biến thiên entropy để tạo nhiệt độ thấp và siêu thấp (≤ 1K) bằng phương pháp khử từ đoạn nhiệt các muối thuận từ.

9. Phương pháp hàm nhiệt động

Dựa trên sự vận dụng phương pháp giải tích vào phương trình cơ bản của nguyên lý thứ II nhiệt động lực học dạng vi phân $dS \geq \frac{dQ}{T}$, kết hợp với các hàm trạng thái khác nhau, tuân theo những điều kiện khác nhau, để thu được các hàm nhiệt động mô tả các trạng thái của hệ. Độ biến thiên của các hàm nhiệt động mô tả các trạng thái của hệ. Độ biến thiên của các hàm này là các vi phân toàn phần. Nếu biết một hàm nhiệt động có thể tìm được phương trình trạng thái và các tính chất chung của hệ.

Các hàm nhiệt động bao gồm:

Hàm nội năng:

$$dU = TdS - pdV \rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \text{ và } p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Hàm năng lượng tự do:

$$F = F(T,V) = -SdT - pdV \rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \text{ và } p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Hàm thế nhiệt động Gibbs:

$$dG = -SdT + Vdp \rightarrow S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{ và } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

Hàm Entanpi:

$$dH = TdS + Vdp \rightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial Q}\right)_p \text{ và } V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

10. Tính chất của hàm thế nhiệt động

Các hàm thế nhiệt động đều là đơn giá và cộng tính.

Ứng với các điều kiện cân bằng của hệ thì hàm thế nhiệt động có các cực trị.

Biết một hàm nhiệt động thì có thể tìm được các hàm nhiệt động liên quan.

11. Thế nhiệt động của các hệ có số hạt thay đổi

Sự thay đổi số hạt của hệ làm cho các hàm nhiệt động thay đổi. Dạng tổng quát cho sự biến thiên nội năng của hệ là:

$$dU = dQ - dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

Với n_i là số hạt biến thiên trong hệ. Phương trình cơ bản mô tả cho một hệ nhiệt động có số hạt biến thiên dn_i trong quá trình cân bằng và không cân bằng là:

$$TdS \geq dU + \sum_k A_k da_k - \sum_i \mu_i dn_i$$

Dấu (=) mô tả quá trình cân bằng và dấu (>) mô tả quá trình không cân bằng. Trong đó μ_i là thế hoá học của các hạt loại i của hệ, với:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{s,a}$$

Nếu hệ chịu tác dụng của áp suất từ mọi phía thì các hàm nhiệt động nêu trên được viết như sau:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Và:
$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p}$$

Các điều kiện ở trạng thái cân bằng cho một hệ bao gồm n pha hỗn hợp:

$$\begin{cases} p_1 = p_2 = ... = p_i = ...p_n \\ T_1 = T_2 = ... = T_i = ...T_n \\ \mu_1 = \mu_2 = ... = \mu_i = ...\mu_n \end{cases}$$

CHƯƠNG 6

KHÍ THỰC VÀ HƠI

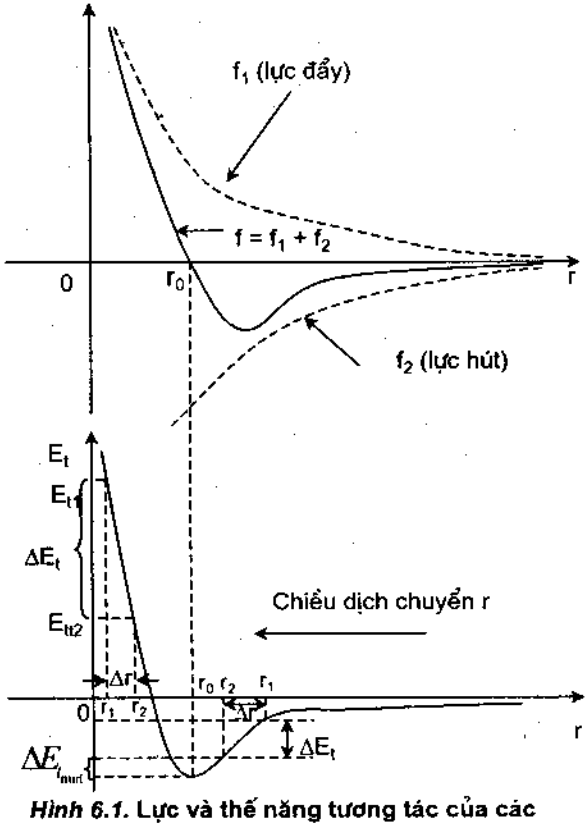
Những định lý đối với chất khí lý tưởng chỉ gần đúng cho các khí thực. Cho nên cần nghiên cứu tính chất của khí thực và thiết lập phương trình trạng thái của nó.

6.1. LỰC TƯƠNG TÁC PHÂN TỬ VÀ THẾ NĂNG TƯƠNG TÁC

6.1.1. Lực tương tác phân tử

Các phân tử cấu tạo từ các nguyên tử. Mỗi nguyên tử gồm hạt nhân mang điện tích dương (+) và các electron mang điện tích âm (−) quay xung quanh hạt nhân.

Do tương tác giữa các điện tích (trái dấu hoặc cùng dấu) nên giữa các phân tử sinh ra lực tương tác hút hoặc đẩy nhau. Những lực này phụ thuộc vào khoảng cách (r) giữa chúng. Nếu quy ước lực đẩy là dương (+) như hàm f_1, lực hút là âm (−) như hàm f_2 trên hình 6.1, thì khi các phân tử ở gần nhau (r nhỏ), lực đẩy f_1 chiếm ưu thế $|f_1| > |f_2|$. Khi các phân tử ở xa nhau (r lớn) thì lực hút chiếm ưu thế $|f_1| < |f_2|$.



Hình 6.1. **Lực và thế năng tương tác của các phân tử khí thực**

Vậy lực tổng hợp tương tác giữa hai phân tử sẽ là:

$$f(r) = f_1 + f_2$$

Lực tổng hợp này có dạng parabol không đối xứng và cắt trục hoành tại r_o. Giá trị của r_o xác định cỡ 3.10^{-10}m. Ứng với nó, lực tương tác tổng hợp (f) bằng không. Tại vị trí này các phân tử ở trạng thái cân bằng. Hình 6.1 còn cho thấy:

Khi $r = r_0 \approx 3.10^{-10}$m thì $f = 0$:

$r < r_0$, lực đẩy (f_1) chiếm ưu thế, vì vậy lực tổng hợp $f > 0$.

$r > r_0$, lực hút (f_2) chiếm ưu thế, vì vậy lực tổng hợp $f < 0$.

6.1.2. Thế năng tương tác giữa các phân tử

Nếu biết lực tương tác giữa các phân tử ta tìm được thế năng tương tác giữa chúng.

Gọi ΔA là công của lực tương tác giữa hai phân tử khi chúng dịch chuyển một đoạn Δr thì:

$$\Delta A = f.\Delta r \qquad (6.1a)$$

Đại lượng này chính bằng độ giảm thế năng ΔE_t.

$$\Delta A = f.\Delta r = \Delta E_t \qquad (6.1b)$$

E_t gọi là thế năng tương tác giữa các phân tử.

Đồ thị E_t (r) phụ thuộc khoảng cách (r) trong hình 6.1 cho thấy: khi $r \to \infty$ thì $f(r) \to 0$. Vậy nếu ta chọn E_t ($r = \infty$) = 0, từ $r = \infty$ giảm dần về phía gốc tọa độ thì f là lực hút (< 0) cùng chiều với độ dịch chuyển r. Do đó, $\Delta A > 0$ nghĩa là sự thay đổi thế năng giữa hai điểm r_1 và r_2 là giảm dần:

$$\Delta A = -\Delta E_t = E_{t_1} - E_{t_2} > 0$$

Tiếp tục giảm khoảng cách r cho đến khi $r = r_o$ ta thu được giá trị thế năng tương tác là thấp nhất. Tại đây, ứng với trạng thái cân bằng, năng lượng tương tác của các phân tử là cực tiểu. Nếu tiếp tục giảm r thì f sẽ là lực đẩy (> 0) (ngược chiều dịch chuyển r) nên $\Delta A < 0$ nghĩa là: $E_t < 0$, do đó thế năng tăng dần. Tại đây tổng hợp lực f tăng rất nhanh, nên E_t cũng tăng nhanh. Vì vậy, xung quanh vị trí cân bằng (r_o) của các phân tử ứng với năng lượng cực tiểu hình thành một hố có dạng parabol không đối xứng, hố sâu đó được gọi là hố thế năng. Người ta có thể dựa vào mức thay đổi của hố thế năng để giải thích một số hiện tượng chuyển động nhiệt và sự tồn tại của vật ở các dạng rắn, lỏng, khí. Chẳng hạn như:

Với vật rắn: năng lượng chuyển động nhiệt của phân tử cỡ $k_BT < E_{t(min)}$, vì vậy các phân tử nằm ở những vị trí cân bằng bền. Chuyển động nhiệt của các phân tử chỉ dao động quanh các vị trí đó.

Với chất lỏng: Năng lượng chuyển động nhiệt của phân tử vào cỡ $kBT \approx E_{t(min)}$, nên các phân tử vừa dao động quanh vị trí cân bằng, vừa có thể dịch chuyển trong cả khối chất lỏng.

Với chất khí: Năng lượng chuyển động nhiệt của phân tử là $k_BT > E_{t(min)}$, vì vậy các phân tử khí chuyển động tự do trong cả khối khí.

Như vậy: Nghiên cứu lực tương tác và thế năng tương tác của phân tử giúp ta hiểu rõ cấu tạo và chuyển động phân tử trong các chất. Đồng thời có thể thiết lập phương trình trạng thái của chúng.

6.2. KHÍ THỰC VÀ PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI CỦA KHÍ THỰC

6.2.1. Khí thực và khí lý tưởng

Phương trình trạng thái của khí lý tưởng cho 1mol là: pV = RT. Phương trình này có thể áp dụng cho khí thực ở điều kiện bình thường khi mà khoảng cách giữa các phân tử $r \approx 10.r_0 = 3.10^{-9}$ m, tại đây lực tương tác giữa các phân tử f (r) ≈ 0 và thể tích riêng của các phân tử khí bằng cỡ 10^{-3} lần thể tích của cả khối khí.

Nếu ta nén khí hoặc hạ nhiệt độ thì khi đó thể tích khối khí giảm, làm cho các phân tử có khoảng cách gần nhau hơn, lúc đó f (r) ≠ 0, đồng thời thể tích riêng phân tử (v) chiếm phần đáng kể so với thể tích (V) của cả khối khí.

Như vậy: Phương trình pV = RT không thể áp dụng cho khí thực với mọi giới hạn của p và T. Vì vậy, cần thiết lập phương trình trạng thái của khí thực.

6.2.2. Phương trình Vandecvan

a) Các hằng số hiệu đính a và b

Với khí lý tưởng ta giả thiết kích thước phân tử là không đáng kể và coi các phân tử như những chất điểm. Nghĩa là chúng không chiếm một khoảng không gian nào. Vì vậy: thể tích dành cho chuyển động tự do của các phân tử chính là thể tích (V) của cả bình chứa khối khí đó.

Với khí thực: Kích thước của các phân tử không thể bỏ qua được, mỗi phân tử chiếm một khoảng không gian nào đó. Theo tính toán và thí

nghiệm ở p = 500 atm thì thể tích riêng (v) của phân tử chiếm V/2 của bình chứa. Vì vậy: Thể tích dành cho chuyển động tự do của phân tử sẽ nhỏ hơn thể tích (V) của bình chứa. Nếu gọi V_t là thể tích dành cho chuyển động tự do của các phân tử thì:

$$V_t = V - b \tag{6.2a}$$

b: là số hạng hiệu đính về thể tích phụ thuộc vào bản chất của từng chất khí và được gọi là cộng tích $\left[\frac{m^3}{kmol}\right]$

Theo tính toán lý thuyết: Giá trị cộng tích b bằng 4 lần tổng thể tích riêng của phân tử trong bình chứa. Nghĩa là:

$$b = 4N\left(\frac{1}{6}\pi d^3\right) \tag{6.2b}$$

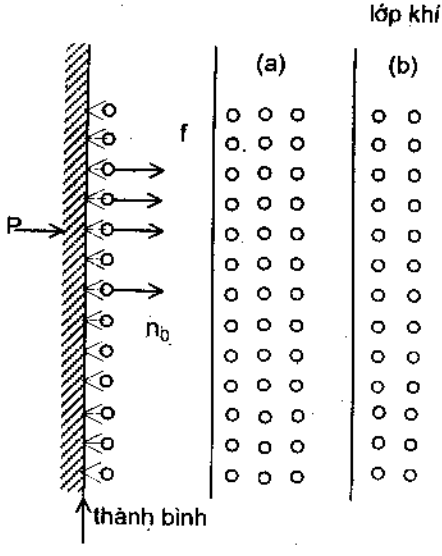
d: đường kính phân tử ; N: số Avôgađrô.

Vì áp suất của các phân tử trong khí thực cũng khác với áp suất trong chất khí lý tưởng. Với khí lý tưởng, giả thiết các phân tử không tương tác nhau. Do đó, áp suất đo được trên thành bình mô tả đúng trạng thái chuyển động nhiệt của các phân tử và áp suất này nghiệm đúng phương trình:

$$pV = RT$$

Trong khi đó với khí thực, tồn tại lực tương tác giữa các phân tử (f (r)), nhưng tổng hợp lực tác dụng lên các phân tử trong lòng khối khí bị triệt tiêu nên nó không gây ảnh hưởng đến chuyển động của các phân tử.

Hãy tưởng tượng một khối khí chia thành nhiều lớp. Khi phân tử khí ở lớp ngoài cùng (sát thành bình) va chạm vào thành bình (gây ra áp suất p) thì chính lúc đó chúng lại bị các phân tử lớp bên trong kéo lại (vì có lực tương tác giữa các phân tử khí) và giữa chúng đã sinh ra một áp suất nội. Do đó, áp suất đo được trên thành bình không biểu hiện đúng trạng thái chuyển động nhiệt của các



Hình 6.2

phân tử. Như vậy, so với khí lý tưởng thì lực tương tác do các phân tử khí thực tác dụng lên thành bình sẽ nhỏ hơn (hình 6.2).

Nếu gọi p_t là áp suất khí thực và p là áp suất khí lý tưởng thì $p_t = p + p_i$. Với p_i là số hạng hiệu đính khí thực và khí lý tưởng và được gọi là nội áp.

Số phân tử càng lớn thì p_i càng lớn.

Nói cách khác: p_i tỷ lệ với mật độ phân tử ở gần thành bình (n_0) (lớp a). Ngoài ra p_i còn phụ thuộc vào các phân tử làm nhiệm vụ kéo các phân tử gần thành bình lại. Số phân tử này càng nhiều thì lực kéo càng lớn. Do đó, $p_i \sim n_0$ ở trong lớp khí kéo lại (lớp b), kết quả là:

Lực tác dụng lên các phân tử nằm sát thành bình sẽ tỷ lệ với n_0^2 và hướng vào trong chất khí. Vậy: lực hút (f) này ứng với một đơn vị diện tích, đó chính là nội áp p_i. Giá trị của $p_i = a/V^2$ (vì p_i tỷ lệ với $n_0^2 = \frac{N^2}{V^2}$) với a là hệ số tỷ lệ và là hằng số phụ thuộc vào bản chất của từng chất khí. Đơn vị của a là:

$$[a] = \frac{Nm^4}{kmol^2}$$

b) Phương trình trạng thái Vandecvan đối với khí thực

Thiết lập phương trình trạng thái Vandecvan đối với khí thực trên cơ sở lý luận ở trên khi biết thể tích V_t và áp suất p_t của khí thực:

$$V_t = V - b$$

$$p_t = p + p_i = p + \frac{a}{V^2} \qquad (6.3)$$

Vậy phương trình trạng thái của khí thực có dạng:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \qquad (6.4)$$

Phương trình này được gọi là phương trình trạng thái Vandecvan đối với mộtmol của khí thực (nó được thiết lập năm 1873).

Đối với một khối lượng khí thực bất kỳ (m) và thể tích (V) thì phương trình Vandecvan được biến đổi như sau:

$V = \frac{\mu}{m} v$, $\mu = mN$ là khối lượng mộtmol khí. Thay V vào phương trình trên và nhân hai vế với $\frac{\mu}{m}$ ta có:

$$\left(p+\frac{m^2}{\mu^2}\frac{a}{v^2}\right)\times\left(v-\frac{\mu}{m}b\right)=\frac{\mu}{m}RT \qquad (6.5)$$

Đây là phương trình trạng thái Vanđecvan thiết lập cho một khối khí thực bất kỳ.

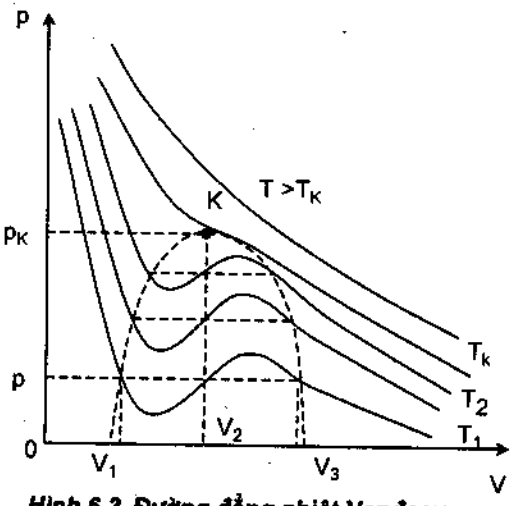
6.2.3. Đường đẳng nhiệt Vanđecvan

Từ phương trình trạng thái Vanđecvan (6.4) tính cho 1mol khí thực rút ra:

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2} \qquad (6.6)$$

Đây là hàm p = p(V).

Ta biểu diễn hàm số này trên giản đồ p – V trong quá trình đẳng nhiệt: (T = const) bằng cách ứng với một giá trị của V ta có một giá trị của p (hình 6.3). Như vậy:



Hình 6.3. **Đường đẳng nhiệt Vanđecvan (đường lý thuyết đối với khí thực)**

Trong hệ tọa độ pOV ta vẽ được các đường cong đẳng nhiệt gọi là: Đường đẳng nhiệt Vanđecvan. Ứng với mỗi nhiệt độ (T) khác nhau ta vẽ được một đường đẳng nhiệt khác nhau. Tập hợp các đường này gọi là họ đường đẳng nhiệt Vanđecvan.

Từ đồ thị trên hình 6.3 nhận thấy:

Khi T lớn: Đường đẳng nhiệt Vanđecvan có p tăng đơn điệu theo sự giảm của V và là đường hypepol, giống với đường cong của khí lý tưởng.

Khi T nhỏ: Đường đẳng nhiệt có đoạn lồi – lõm và có cực đại, cực tiểu (và trong vùng này ứng với một giá trị p có 3 giá trị V. Ví dụ: V_1, V_2, V_3).

Giữa T lớn và T nhỏ: Tồn tại một đường đẳng nhiệt ứng với $T = T_K$, đường này có điểm uốn tại K và tại K tiếp tuyến của nó song song với trục hoành.

Tóm lại: $T > T_K$, đường đẳng nhiệt của khí thực giống như khí lý tưởng; $T < T_K$, đường đẳng nhiệt có cực đại, cực tiểu, có đoạn lồi – lõm và khi $T = T_K$, đường đẳng nhiệt có điểm uốn tại K.

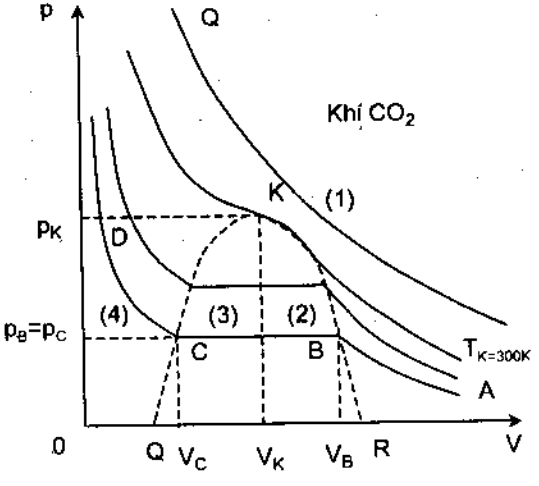
6.3. ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT THỰC NGHIỆM (ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT ĂNGDRIU)

6.3.1. Thực nghiệm và giải thích

Năm 1866 Ăngdriu làm thí nghiệm: lấy một kmol khí CO_2 có nhiệt độ tới hạn T_K = 304K nén đẳng nhiệt tại những nhiệt độ xác định để nghiên cứu sự phụ thuộc của p vào V theo phương trình 6.6. Kết quả: Ăngdriu đã vẽ được một họ đường đẳng nhiệt thực nghiệm, gọi là họ đường đẳng nhiệt thực nghiệm Ăngdriu (hình 6.4).

Các hiện tượng vật lý gắn với các đường đẳng nhiệt biểu diễn trên hình 6.4 được mô tả như sau:

Xét từng đoạn trên đường đẳng nhiệt ABCD làm ví dụ ta có:



Hình 6.4. Họ đường đẳng nhiệt thực nghiệm Ăngdriu

Khi nhiệt độ đã đạt được $T<T_K$ bắt đầu nén khí CO_2 thể tích giảm và áp suất tăng (đoạn AB), vì n_0 tăng. Khi nén khí đến một áp suất nhất định $p = p_B$ (tại điểm B) ứng với V_B, nếu tiếp tục nén khí thì áp suất không tăng nữa và quá trình hoá lỏng khí bắt đầu. Càng nén, thể tích khí càng giảm vì lượng khí CO_2 hoá lỏng càng nhiều. Đến khi $V = V_C$ thì toàn bộ khí CO_2 đã hoá lỏng (đoạn BC). Mỗi điểm trên đoạn BC biểu diễn một trạng thái hỗn hợp đó là: khí CO_2 vừa tồn tại ở thể lỏng và vừa ở thể hơi. Hơi CO_2 lúc này gọi là hơi bão hoà (vì n_0 không tăng được nữa). Nghĩa là: tại đây có hiện tượng cân bằng động (số phân tử khí hoá lỏng do nén bằng số phân tử lỏng bay hơi).

Khi toàn bộ khí đã hoá lỏng tại điểm C, do tính chất của chất lỏng là khó nén, vì vậy nếu tiếp tục nén thì thể tích giảm rất ít và áp suất tăng rất nhanh. Đường biểu diễn p = p (V) gần như thẳng đứng (đoạn CD).

Nếu nén khí đẳng nhiệt ở những nhiệt độ càng gần nhiệt độ T_K thì thấy rằng áp suất hơi bão hoà càng tăng và đoạn nằm ngang (BC) càng ngắn lại.

Đến khi $T = T_K$, nếu nén khí đẳng nhiệt thì đoạn BC thu về một điểm đó chính là điểm uốn (K) ứng với một trạng thái đặc biệt của khí CO_2 được gọi là trạng thái tới hạn. Ứng với trạng thái tới hạn (tại K) có các thông số (T_K, V_K, p_K) được gọi là nhiệt độ, thể tích và áp suất tới hạn.

Ở nhiệt độ $T > T_K$, khi nén đẳng nhiệt khí không hoá lỏng được và đường đẳng nhiệt có dạng hyperbol.

6.3.2. Trạng thái tới hạn và sự phân vùng

Trở lại hình 6.4, nếu nối tất cả đầu các đoạn nằm ngang trên các đường đẳng nhiệt thực nghiệm với điểm K ta sẽ thu được một đường cong dạng hình chuông (QKR). Hình chuông và đường đẳng nhiệt tới hạn (T_K) chia mặt phẳng pOV làm bốn vùng.

Vùng 1: Ứng với các trạng thái $T > T_K$, được giới hạn bằng đường đẳng nhiệt T_K. Tại đây không thể làm khí hoá lỏng bằng cách nén khí đẳng nhiệt, ta gọi là vùng khí.

Vùng 2: Ứng với các trạng thái $T < T_K$, được giới hạn bằng nửa hình chuông KR và nửa đường đẳng nhiệt T_K. Trong vùng này có thể nén khí theo quá trình đẳng nhiệt làm cho khí hoá lỏng được. Vùng này gọi là vùng hơi.

Vùng 3: Ứng với các trạng thái hỗn hợp các trạng thái này chứa cả hơi bão hoà và chất lỏng được giới hạn bởi hình chuông QKR, được gọi là vùng hỗn hợp (hoặc là vùng trung gian).

Vùng 4: Ứng với các trạng thái lỏng được giới hạn bởi một nửa hình chuông QK và đường đẳng nhiệt T_K. Tại đây chứa hoàn toàn chất khí hoá lỏng và được gọi là vùng lỏng.

Chú ý: Với mỗi loại khí khác nhau ta có một đường đẳng nhiệt (T_K) khác nhau. Trạng thái tới hạn mang đặc trưng thuộc cả 4 vùng trên đây.

6.3.3. Ý nghĩa thực tiễn của họ đường đẳng nhiệt Vandecvan

Sau khi nghiên cứu đường cong thực nghiệm Ăngdriu ta có thể nhận thấy ý nghĩa thực tiễn có thể suy ra từ họ đường đẳng nhiệt Vandecvan như sau:

a) Trong vùng nhiệt độ cao ($T > T_K$), dù nén khí ở áp suất cao cũng không hoá lỏng khí được. Nếu muốn hoá lỏng khí cần phải hạ nhiệt độ của khối khí xuống dưới nhiệt độ tới hạn của nó ($T < T_K$).

b) Áp suất cực đại của hơi bão hoà không thể lớn hơn áp suất tới hạn (p_K) (vì p_K ứng với T_K).

c) Thể tích của một chất khí ở trạng thái lỏng không thể lớn hơn thể tích tới hạn (V_K) (vì chất lỏng ở trạng thái tới hạn có thể trực tiếp chuyển thành khí mà không cần qua trạng thái trung gian).

6.3.4. Xác định các thông số tới hạn

Dựa vào phương trình Vandecvan áp dụng cho mộtmol của khí thực (6.4), có thể xác định được các thông số tới hạn T_K, V_K, p_K (vì điểm K nằm trên đường đẳng nhiệt T_K và là điểm uốn nên phương trình: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ được suy ra từ (6.4) phải thoả mãn các điều kiện:

Đạo hàm bậc nhất và đạo hàm bậc hai của p theo V phải bằng 0.

$$\begin{cases} \frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \\ \frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \end{cases} \tag{6.7}$$

Giải hệ phương trình trên ta thu được các giá trị thông số ở trạng thái tới hạn K tính theo các hằng số a, b, R là:

$$V_K = 3b \tag{6.8}$$

$$T_K = \frac{8a}{27Rb} \tag{6.9}$$

$$p_K = \frac{a}{27b^2} \tag{6.10}$$

6.3.5. So sánh đường đẳng nhiệt lý thuyết (Vandecvan) và đường đẳng nhiệt thực nghiệm (Ăngdriu)

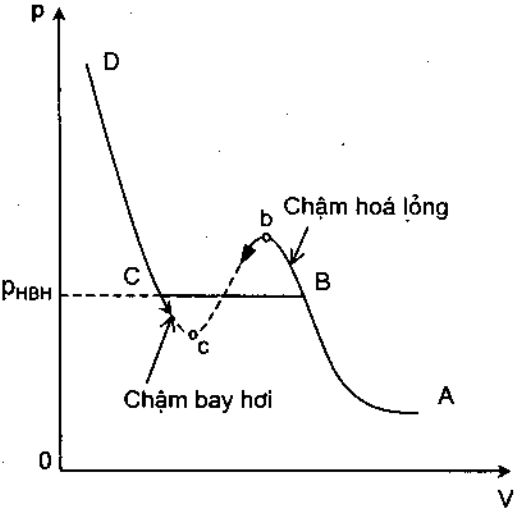
Xét họ đường đẳng nhiệt Vandecvan trên hình 6.3 và họ đường đẳng nhiệt thực nghiệm Ăngdriu trên hình 6.4, ta nhận thấy:

a) Ở nhiệt độ $T > T_K$, đường đẳng nhiệt lý thuyết và thực nghiệm đều phù hợp nhau chúng là các hyperbol giống với đường đẳng nhiệt của khí lý tưởng.

b) Với mỗi loại khí, ta vẽ được một đường đẳng nhiệt tới hạn (T_K) và có một điểm uốn K. Tiếp tuyến tại điểm uốn song song với trục hoành.

c) Ở các nhiệt độ $T < T_K$, đường đẳng nhiệt lý thuyết có đoạn lồi, lõm (có giá trị cực đại tại b và cực tiểu tại c), còn đường đẳng nhiệt thực nghiệm có đoạn nằm ngang (hình 6.5). Vậy phương trình Vandecvan chưa mô tả được những trạng thái trung gian mà thực nghiệm phát hiện được. Tuy nhiên, nhiều trạng thái ứng với một số điểm của đoạn lồi, lõm có thể quan sát được bằng thực nghiệm (ví dụ đối với các chất khí tinh khiết).

d) Ở các đường đẳng nhiệt lý thuyết khi nén đến $p > p_{HBH}$ là áp suất hơi bão hoà (tại B) mà khí vẫn chưa hoá lỏng. Nếu tiếp tục nén, thì áp suất sẽ tăng lên (đoạn Bb). Trạng thái này được gọi là hơi quá bão hoà và hiện tượng này gọi là hiện tượng chậm hoá lỏng. Muốn làm mất hiện tượng này ta đưa vào hơi quá bão hoà những tâm ngưng tụ (như rắc bột, muối v v...). Khi đó hơi quá bão hoà sẽ bắt đầu ngưng tụ và hoá lỏng. Ngược lại khi dãn nở khí đẳng nhiệt từ trạng thái lỏng tới áp suất $p \leq p_{HBH}$ (tại C) mà chất lỏng vẫn chưa bốc hơi, nếu tiếp tục dãn, áp suất của chất lỏng tiếp tục giảm xuống. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng chậm bay hơi (đoạn Cc). Các trạng thái này là gần bền.



Hình 6.5. **So sánh đường đẳng nhiệt lý thuyết và thực nghiệm trong vùng nhiệt độ $T < T_k$**

e) Các trạng thái ứng với đoạn (bc) không quan sát được, đó là các trạng thái khi áp suất tăng thì thể tích tăng theo. Người ta cho rằng các trạng thái này là hoàn toàn không bền.

Tóm lại: Phương trình Vandecvan đã mô tả được tính chất của chất khí, hơi và lỏng, đặc biệt là các trạng thái gần bền của vật chất (đoạn Bb và Cc). Phương trình này mô tả được tính chịu nén của chất khí và tính khó nén của chất lỏng. Nó giải thích được trạng thái tới hạn của các chất khí tại điểm K.

6.4. NỘI NĂNG CỦA KHÍ THỰC. HIỆU ỨNG JOULE – THOMSON

6.4.1. Nội năng của khí thực

Đối với khí lý tưởng, nội năng chất khí bằng tổng động năng chuyển động tịnh tiến và chuyển động quay của các phân tử và các phân tử không tương tác với nhau nên:

$$U = E_d = \sum_{i=1}^{n} E_{d_i} \tag{6.11}$$

E_{d_i} : là động năng của phân tử thứ i trong số n phân tử khí. Như vậy, nội năng của khí lý tưởng không phụ thuộc vào áp suất và thể tích mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ (Ví dụ: định lý phân bố năng lượng đều theo các bậc tự do $U = \frac{f}{2} k_B T$).

Đối với khí thực, các phân tử có tương tác lẫn nhau, do đó nội năng phải bao gồm cả động năng và thế năng tương tác. Nghĩa là:

$$U = E_d + E_t \tag{6.12}$$

E_t ở đây là thế năng tương tác giữa các phân tử. Ta cần phải tính giá trị này.

Theo phương trình Vanđecvan (6.4), p_i chính là lực tương tác giữa các phân tử cho 1kmol khí và có giá trị là:

$$p_i = \frac{a}{V^2}$$

Vậy thế năng tương tác giữa các phân tử khí ứng với mộtkmol khí là:

$$E_t = \int p_i dV = \int \frac{a dV}{V^2} = -\frac{a}{V} + \text{const} \tag{6.13}$$

Trong biểu thức (6.13) khi $V \to \infty$ thì hằng số được coi như bằng không nên $E_t = -\frac{a}{V}$. Vậy nội năng cho 1kmol khí thực là:

$$U = E_d - \frac{a}{V} \tag{6.14}$$

Áp dụng phương trình (6.14) cho một khối lượng khí thực (m) bất kì ta có:

$$E_t = -\frac{a}{V} \cdot \frac{m}{\mu} \tag{6.15a}$$

μ : khối lượng 1kmol

Vậy nội năng của một khối lượng khí thực (m) bất kỳ là:

$$U = E_d - \frac{a}{V}.\frac{m}{\mu} \qquad (6.15b)$$

Sử dụng phương trình (6.14) tính cho 1kmol khí thực ta có nội năng là:

$$U = C_V T - \frac{a}{V}$$

6.4.2. Hiệu ứng Joule – Thomson

Xét một hệ cô lập (không trao đổi công và nhiệt với bên ngoài). Nghĩa là hệ có nội năng U = const (hay độ biến thiên nội năng của hệ $\Delta U = 0$).

Thông thường nội năng của khí thực bằng nội năng của khí lý tưởng và thế năng tương tác. Sử dụng định luật phân bố năng lượng đều theo các bậc tự do ta có:

$$U_t = U + E_t = \frac{1}{2} fRT + E_t \qquad (6.16a)$$

Nếu U_t phụ thuộc vào thể tích (V) thì khi dãn nở khí độ biến thiên $\Delta U_t = 0$, do đó:

$$\Delta U_t = \frac{1}{2} fR\Delta T + \Delta E_t = 0 \qquad (6.16b)$$

Và nhiệt độ của khối khí là không đổi (hay $\Delta T=0$) nên $\Delta E_t = 0$.

Nhưng theo phương trình (6.14) đã chứng minh $E_t = -\frac{a}{V}$ nghĩa là U_t phụ thuộc vào thể tích (V) của khối khí. Cho nên khi dãn nở khí nhiệt độ của nó phải thay đổi vậy $\Delta T \neq 0$.

Hiện tượng nhiệt độ khối khí thay đổi (nóng lên hay lạnh đi do thế năng tương tác trao đổi) gọi là hiệu ứng Joule – Thomson.

6.5.1. Thí nghiệm Joule – Thomson

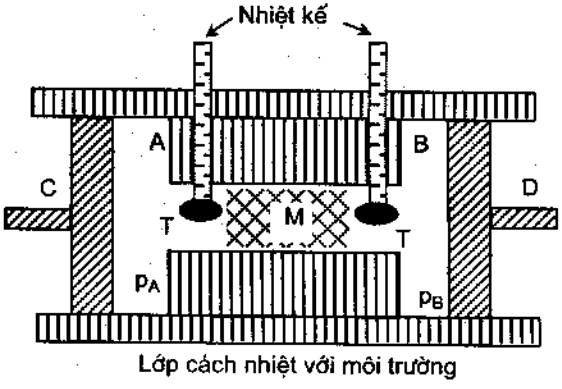
Hai bình chứa khí A và B có màng ngăn là một lớp xốp M có thể để khí truyền qua. Duy trì áp suất giữa hai bình sao cho $p_A > p_B$ (bằng cách dãn hoặc nén hai pittông C và D). Hai nhiệt kế được bố trí để đo nhiệt độ của hai bình khí (hình 6.6).

Ở nhiệt độ phòng khi áp suất không lớn thì:

Khi dãn khí từ bình A sang bình B, đa số các chất khí đều lạnh đi (ngoại trừ trường hợp khí H_2 nóng lên).

Quy ước: Khi dãn khí nếu khí lạnh đi ($\Delta T < 0$) thì gọi là hiệu ứng Joule – Thomson dương (+), nếu khí nóng lên ($\Delta T > 0$) gọi là hệu ứng Joule – Thomson âm (–).

Hiệu ứng Joule – Thomson dương hay âm là do vai trò của số hạng hiệu đính a và b trong phương trình Vanđecvan quyết định.



Hình 6.6. **Thí nghiệm Joule – Thomson**

6.5.2. Giải thích thí nghiệm

a) Hiệu ứng Joule – Thomson dương

Trong phương trình Vanđecvan đối với khí thực $V_t = V - b$, nếu b không đáng kể thì $V \approx V_t$. Khi đó, kích thước các phân tử không đáng kể. Trường hợp này sinh ra khi các phân tử đã cách nhau một khoảng khá lớn. Lúc này lực đẩy không đáng kể và thế năng tương tác E_t do lực hút quyết định. Phân tử càng xa nhau thì thế năng tương tác càng lớn. Vì vậy, khi dãn nở khí làm cho khoảng cách giữa các phân tử khí tăng lên nghĩa là thế năng tương tác của các phân tử khí (E_t) tăng lên (mà tổng nội năng U_t không đổi), cho nên động năng của nó phải giảm đi. Trong phương trình (6.16a) cho thấy

$$U_t = E_đ + E_t = \frac{1}{2} fRT + E_t = \text{const.}$$

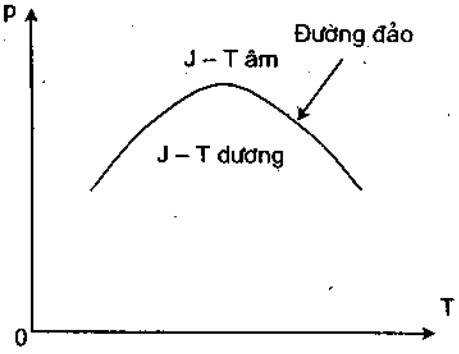
Như vậy nhiệt độ (T) phải giảm xuống (hay $\Delta T < 0$) và hiệu ứng Joule – Thom son là dương.

b) Hiệu ứng Joule – Thomson âm (–)

Trong phương trình Vanđecvan có $p_i = \frac{a}{V^2}$ tương ứng với lực hút giữa các phân tử. Nếu a không đáng kể thì p_i có thể bỏ qua. Lúc đó E_t do lực đẩy quyết định. Trong trường hợp này các phân tử càng xa nhau thì thế năng tương tác càng giảm dần, vì vậy khi dãn nở khí, phần biến thiên thế

năng ΔE_t biến thành năng lượng chuyển động nhiệt làm cho động năng tăng lên. Theo phương trình (5.16a) thì nhiệt độ của khối khí phải tăng lên và hiệu ứng Joule – Thomson sẽ là âm.

Chú ý: Với mỗi chất khí, các hằng số a, b phụ thuộc vào p và T. Ở áp suất và nhiệt độ xác định, khi mà giá trị a và b tương đương nhau thì hiệu ứng Jun – Thomson bằng 0 (hiệu ứng không xảy ra). Điểm ứng với hiệu ứng Jun – Thomson không xảy ra gọi là điểm đảo.



Hình 6.7. **Đường đảo trong đồ thị p–T**

Tập hợp các điểm đảo cho ta một đường cong gọi là đường đảo. Đường đảo chia mặt phẳng p – T trong hình 6.7 làm 2 phần: Phần nằm phía trên đường đảo ứng với hiệu ứng Joule – Thomson âm (–). Phần nằm phía dưới đường đảo ứng với hiệu ứng Joule – Thomson dương (+). Vậy có thể nói: nhiệt độ mà tại đó hiệu ứng Jun – Thomson đổi dấu gọi là điểm đảo và nó có giá trị bằng:

$$T_{đảo} = \frac{2a}{Rb} \tag{6.17}$$

Chú ý: Từ phương trình Vanđecvan có thể biểu diễn áp suất của trạng thái khí thực trước và sau khi dãn nở theo phương trình:

$$P_i = \frac{RT_i}{V_i - b} - \frac{a}{Vi^2} \tag{6.18}$$

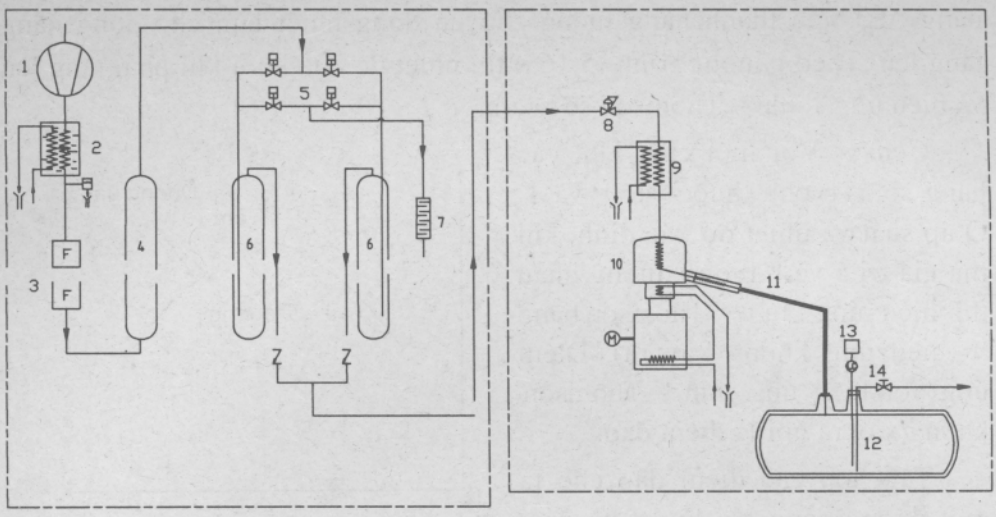
Chỉ số i ứng với các trạng thái trước và sau khi dãn khí.

6.6. SỰ HOÁ LỎNG KHÍ VÀ CÁCH TẠO NHIỆT ĐỘ THẤP

6.6.1. Phương pháp nén khí

Nguyên lý chung để hoá lỏng một chất khí là phải hạ nhiệt độ của khí xuống thấp hơn nhiệt độ tới hạn ($T < T_K$) và sử dụng phương pháp nén khí đẳng nhiệt. Nhưng cần chú ý rằng, khi hạ nhiệt độ của khối khí ta phải giảm từ từ thông qua các bộ trao đổi nhiệt được gắn nối tiếp với nhau.

Sau đây là một ví dụ mô tả quá trình hoá lỏng khí nitơ của máy hoá lỏng khí nitơ loại Stirlin–1.



***HHình 6.8.* Mô tả nguyên lý hoạt động của máy điều chế nitơ lỏng StirLIN–1**

Hình 6.8 là sơ đồ nguyên lý của máy hoá lỏng nitơ loại Stirlin–1. Tiến trình hoạt động đều chế nitơ lỏng của máy như sau:

Khí tại phòng được hút vào bộ nén khí (1) và được lọc bỏ các tạp chất. Bộ nén khí tiến hành nén khối không khí vừa được hút vào lên tới áp suất 9 bar (g). Khối khí sau khi được nén sẽ làm mát sau khi ra khỏi bộ nén khí (1). Tuy nhiên nhiệt độ của khối khí vẫn cao hơn nhiệt độ bên ngoài khoảng 10°C.

Sau khi ra khỏi bộ nén khí (1), khối khí được đưa vào bộ tách (2). Tại đây, các hơi ẩm trong khối khí sẽ được tách ra và được giải ra ngoài. Khối khí sau khi đi qua bộ tách trở thành khối khí khô.

Khối khí khô sẽ được đưa qua hệ thống lọc bao gồm hai bộ lọc (3). Bộ lọc đầu tiên có nhiệm vụ tiếp tục làm khô và làm sạch khối khí. Bộ lọc tiếp theo là bộ lọc than hoạt tính có trách nhiệm tiếp tục lọc lần nữa để cho khối khí là khô và sạch hoàn toàn.

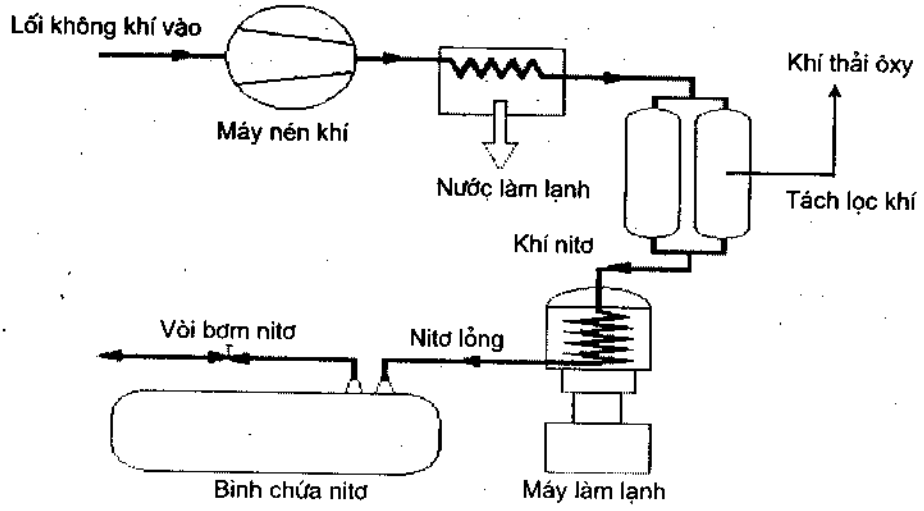
Sau khi đã được lọc làm khô, khối khí sạch đưa đến bộ chứa tạm thời (4) và được các van không khí (5) phân chia đến hai máy hút PSA (6). Hai máy hút PSA (6) hoạt động không đồng thời (khi máy này hoạt động thì máy kia nghỉ), sau khi luồng khí từ PSA ra được hợp thành một luồng khí sạch duy nhất. Nguyên tắc của máy hút PSA dựa trên đặc tính hấp thụ đến bão hoà của phân tử cacbon nhằm mục đích hấp thụ hoàn toàn O_2, CO_2 và H_2O. Thời gian của sự hút bám trong mỗi lớp PSA mất khoảng 01 phút. Sau thời gian đó, các van khí tự động chuyển đổi máy hút PSA. Khoảng thời gian chuyển đổi để các lớp PSA có thể tái tạo lại.

Trong quá trình tái tạo, lượng khí thoát ra từ các lớp PSA góp phần làm giàu thêm lượng O_2 bên ngoài do các khoảng 25 – 30% khí O_2 được thải ra ngoài các lỗ thông (7).

Khí nitơ thành phẩm được chứa trong một bình chứa đệm có gắn bộ điều áp (8). Bộ điều áp này sẽ chuyển nitơ từ dạng khí sang dạng lỏng và lưu trữ ở bình (12).

Sau khi được nén, làm khô và lọc sạch. Khí nitơ được làm lạnh ở bộ làm lạnh sơ cấp (9) và chuyển hoá thành dạng lỏng khi đi qua bộ phận làm lạnh (10). Hệ thống làm mát bằng nước của bộ phận làm lạnh có nhiệm vụ làm mát khối khí nitơ sau khi được nén. Sau khi làm mát, nitơ lỏng được chảy qua ống dẫn chân không (11) xuống bình chứa (12).

Bình chứa nitơ lỏng được gắn kèm một thiết bị tự động điều khiển (13) có khả năng tự động kích hoạt hoặc tự động dừng thiết bị điều chế nitơ lỏng. Lượng nitơ lỏng điều chế được có thể dễ dàng hút khỏi bình chứa thông qua các vòi hút bằng cách mở van (14). Nitơ lỏng có thể được lấy ra trong các điều kiện bình thường để sử dụng.



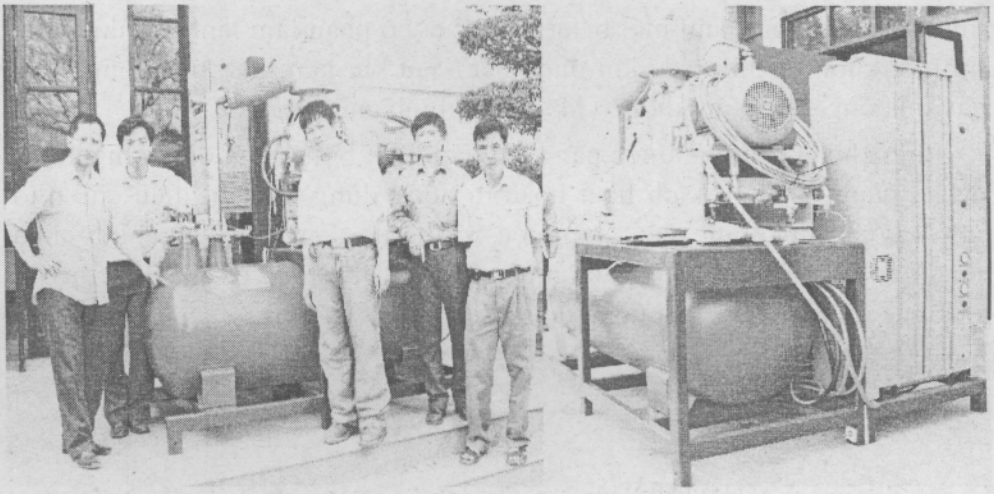
Hình 6.9. **Sơ đồ logic của hệ thống điều chế nitơ lỏng**

6.6.2. Ứng dụng hiệu ứng Joule – Thomson

Người ta sử dụng hiệu ứng Joul – Thomson dương (+) (làm nhiệt độ khí giảm) để hoá lỏng khí. Máy hoá lỏng khí hoạt động theo phương pháp này gọi là máy Lindơ.

Nguyên tắc hoạt động của máy như sau:

Một máy nén, nén khí từ bình chứa làm khí nóng lên. Khí nóng được truyền qua ống xoắn đặt trong bình lạnh, khi đi qua ống xoắn này khí nén bị lạnh đi. Sau đó cho khí dãn nở vào trong bình dãn khí. Tại đây khí đã được làm lạnh toả ra xung quanh lấy nhiệt, làm cho khí mới đến lạnh đi và bản thân nó thì nóng lên. Khí nóng này đưa qua van giảm áp theo ống dẫn trở về máy nén. Quá trình cứ thế mãi cho đến khi nhiệt độ của khí đủ thấp để khí bị hoá lỏng và khí hoá lỏng được tích vào bình chứa Dewar để sử dụng.



Hình 6.10. **Hình ảnh hệ máy đều chế nitơ lỏng StirLIN–1 ở Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên**

Có thể biểu diễn quá trình hoạt động của máy hoá lỏng khí Lindơ trên giản đồ T – S (hình 6.11).

Khí được nén từ vị trí (1) theo chiều mũi tên. ứng dụng hiệu ứng Joule – Thomson dương nên khí nén bị lạnh đi trong buồng (đoạn 1 – 2). Trong quá trình này nhiệt độ giảm và entropy đều giảm vì nhiệt lượng của khí truyền ra bên ngoài.

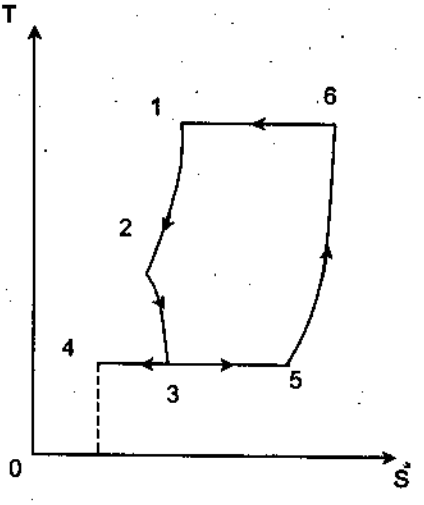
Đoạn 2 – 3 là quá trình dãn khí trong buồng C, tại đây nhiệt độ của khí giảm nhưng entropy lại tăng vì hệ không trao đổi nhiệt với bên ngoài.

Đoạn 3 – 4 là quá trình một phần khí bị hoá lỏng. Trong quá trình này nhiệt độ không thay đổi nhưng entropy của hệ bị giảm xuống (T = const và S giảm), vì nhiệt lượng của hệ truyền ra bên ngoài.

Đoạn 3 – 5 là quá trình bay hơi của chất lỏng. Trong quá trình này nhiệt độ của hệ không thay đổi, nhưng entropy của hệ tăng vì quá trình này hệ nhận nhiệt lượng.

Đoạn 5 – 6 là quá trình khí bị nung nóng do nhận nhiệt lượng từ khí mới. Trong quá trình này nhiệt độ và entropy của hệ cùng tăng.

Đoạn 6 – 1 biểu diễn quá trình nén khí về trạng thái ban đầu. Tại đây nhiệt độ của khí không đổi nhưng entropy của hệ giảm xuống vì nhiệt lượng của khối khí bị truyền ra bên ngoài.



Hình 6.11. **Quá trình hoạt động của máy hoá lỏng khí Lindơ**

6.6.3. Phương pháp dãn nở khí sinh công có ích

Phương pháp này dựa trên nguyên lý chung là: Bắt khí sinh công có ích để sinh ngoại lực, do đó nội năng của hệ giảm. Hệ quả là nhiệt độ (T) của hệ giảm. Máy hoá lỏng khí sử dụng chu trình hoá lỏng khí dựa trên nguyên tắc dãn nở khí sinh công có ích gọi là máy Đêtăngđê.

Nguyên tắc hoạt động của máy nén khí này là: Khí được nén tới áp suất cao và truyền qua ống dẫn tuốc bin phản lực. Khí nén này làm quay tuốc bin và khí bị dãn nở làm cho áp suất của khí giảm và do đó nhiệt độ của khí giảm xuống. Khí lạnh này tiếp tục được làm lạnh bằng cách kết hợp với khí lạnh hơn trong bình dãn nở, kết quả là khí bị hoá lỏng. (Máy nén này có hiệu suất cao và do Kapitsa đưa ra nguyên lý lần đầu tiên).

6.6.4. Phương pháp khử từ đoạn nhiệt

Khử từ đoạn nhiệt các muối thuận từ là một phương pháp thông dụng để hạ thấp nhiệt độ các chất rắn. Nguyên lý của phương pháp này như sau: Dựa trên sự phụ thuộc entropy của các muối thuận từ vào cường độ từ trường ngoài (H). Nghĩa là entropy của hệ biến đổi theo từ trường (S = S (H)). Khi chưa có từ trường, các ion trong muối thuận từ (như phèn, crôm, kali, sắt, nhôm...) có thể hướng theo tất cả các phương (định hướng hỗn loạn). Khi có từ trường tác dụng các ion này sẽ định hướng giống như các kim nam châm đặt trong từ trường trái đất. Vì entropy (S) là đại lượng đặc trưng cho mức độ chuyển động hỗn loạn của vật chất, do đó khi sự sắp xếp của các ion có trật tự sẽ làm cho entropy của hệ giảm đi.

Như vậy, khi có sự tác dụng của từ trường ngoài, entropy của các muối thuận từ nhỏ đi rất nhiều so với khi không có từ trường. Thực nghiệm cho thấy, bằng phương pháp này giá trị entropy của hệ giảm đi hàng chục lần.

Khi thực hiện quá trình khử từ đoạn nhiệt thuận nghịch, entropy (của các muối thuận từ) không đổi nhưng các ion sẽ chuyển động hỗn loạn làm cho entropy của các ion tăng lên, do đó entropy của mạng tinh thể liên quan đến dao động mạng sẽ giảm xuống để giữ cho $S_{tổng}$ = const, điều này dẫn đến các muối thuận từ bị lạnh đi. Bằng phương pháp này có thể hạ được nhiệt độ xuống 10^{-3}K.

Hãy xem xét chi tiết quá trình nhiệt động lực học của phương pháp này.

Xét một khối kim loại muốn làm lạnh bằng phương pháp khử từ đoạn nhiệt của muối thuận từ.

Từ các phương trình của nhiệt động lực học:

$$dQ = TdS = pdV - HdM + dU \qquad (6.19)$$

Nếu quá trình là đoạn nhiệt (dQ = 0) thì entropy của hệ là một hằng số khi đó phương trình (6.19) trở thành:

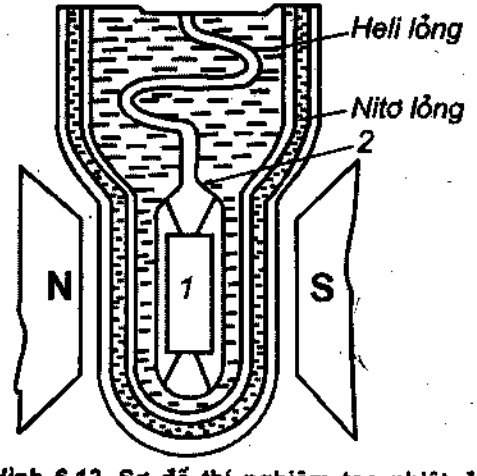
$$dU = -pdV + HdM \qquad (6.20)$$

Từ phương trình (6.20) ta thấy, muốn làm giảm nhiệt độ của hệ cần phải làm giảm nội năng của hệ. Có hai cách thực hiện điều đó:

a) Làm cho hệ sinh công ra ngoài, kết quả làm giảm nội năng dU và do đó nhiệt độ của hệ giảm. Muốn vậy dV phải tăng nghĩa là phải cho khí dãn nở đoạn nhiệt.

b) Khử từ đoạn nhiệt hệ để làm giảm nhiệt độ, thường thực hiện trên các muối thuận từ bằng cách làm cho dM giảm đi.

Phương pháp dãn nở đoạn nhiệt trong thực tế chỉ hạ được nhiệt độ đến 3 ÷ 4 K. Ở nhiệt độ



Hình 6.12. **Sơ đồ thí nghiệm tạo nhiệt độ thấp bằng phương pháp khử từ đoạn nhiệt các muối thuận từ**

1. Mẫu muối thuận từ; 2. Bình chứa mẫu đặt trong dewar chứa hêli lỏng và có thể được hút chân không hoặc chứa khí trao đổi hêli.

thấp hơn (với các chất khí như hêli) ta chỉ duy trì được ở áp suất thấp và công dãn nở bé. Còn với chất lỏng và rắn vì độ chịu nén nhỏ nên công dãn nở nhỏ.

Phương pháp khử từ đoạn nhiệt thực hiện trên các muối thuận từ có hệ số từ hoá $\chi > 0$. Nhưng vì $|\chi| << 1$ nên $M = \chi H$ rất nhỏ, do đó phương pháp này có thể hạ nhiệt độ xuống rất thấp (cỡ < 1K) khi M đủ lớn. Nhiệt độ đạt được bằng phương pháp này cỡ ~ 4.10^{-3}K.

Phương pháp khử từ đoạn nhiệt được thực hiện đầu tiên năm 1926 đến năm 1933 đạt được nhiệt độ 10^{-3}K, năm 1936 đạt được nhiệt độ 0,004K. Kỹ thuật thực nghiệm của phương pháp này được mô tả trong hình 6.12.

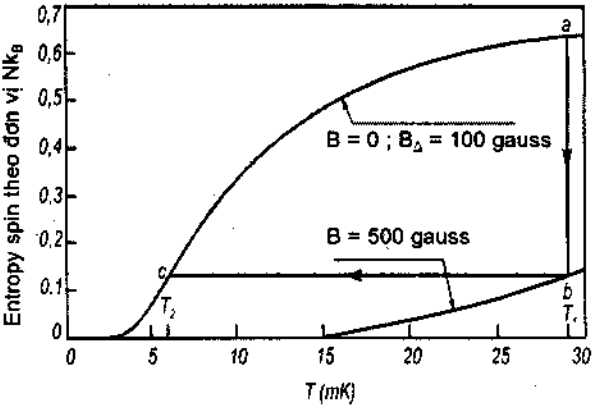
Muối thuận từ được đựng trong bình chứa và được treo cách nhiệt bằng bốn sợi dây, tất cả được đặt trong bình hêli lỏng giữa cuộn dây siêu dẫn tạo từ trường mạnh. Môi trường quanh muối có thể là chân không hoặc khí trao đổi hêli. Các giai đoạn của quá trình làm lạnh như sau:

– Bơm khí hêli vào bình chứa muối thuận từ với áp suất 0,05 – 0,1 mmHg. Nhiệt độ trong bình đạt được cỡ 1K.

– Cho từ trường vào để từ hoá mẫu theo quá trình đẳng nhiệt (ứng với đoạn ab trên hình 6.13).

– Hút khí hêli ra khỏi bình để muối không trao đổi nhiệt với môi trường.

– Ngắt từ trường làm cho dM giảm xuống, quá trình này là quá trình đoạn nhiệt (đoạn bc trên hình 6.13). Do entropy không đổi trong quá trình đoạn nhiệt nên nhiệt độ của hệ giảm xuống, ứng với trạng thái có nhiệt độ $T_2 < T_1$.



Hình 6.13. **Sự phụ thuộc nhiệt độ của entropy của hệ spin 1/2 khi đóng và ngắt từ trường ngoài**

Nhiệt độ của hệ được xác định bằng cách đo hệ số từ hoá $\chi = C/T$. Thông thường người ta sử dụng các loại muối phèn chứa ion chuyển tiếp nhóm Fe như $NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$ hoặc $KCr(SO_4)_2.12H_2O$. Chú ý rằng trong quá trình khử từ đoạn nhiệt ta thấy: trong quá trình đoạn nhiệt entropy của hệ là một hằng số (S = const) bao gồm hai phần đó là entropy của mạng và entropy của spin:

$$S = S^{mạng} + S^{spin} \tag{6.21}$$

Với: $$S^{spin} = S(H,T) - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right) \tag{6.22}$$

$$\phi = -Nk_B T \ln Z = -Nk_B T \ln \frac{sh[(2S+1)x]}{shx} \tag{6.23}$$

Với $x = \frac{\mu_B H}{k_b T} x$, ở đây, ta đã sử dụng J = S, $g_J = 2$ và giả thiết L = 0 vì mômen từ quỹ đạo của các ion từ trong muối thuận từ bị đóng băng.

$$S^{spin} = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right) = Nk_B \left\{ \ln \frac{sh[(2S+1)x]}{shx} - (2S+1)xcth(2S+1)x + xcthx \right\} \tag{6.24}$$

Trong từ trường nhỏ, khi $x \to 0$, ta có $cthx \to 0$, $shx \to x$ và:

$$S^{spin} \to Nk_B \ln(2S+1). \tag{6.25}$$

Nghĩa là entropy xác định logarit của xác suất. Xác suất trạng thái với S đã cho được xác định bởi số các phương pháp tồn tại. Số này bằng 2S + 1 tức là số các giá trị m_s khác nhau đối với một giá trị S xác định.

Trong từ trường lớn ($x \to \infty$), từ phương trình (6.24), ta thu được $S^{spin} \to 0$. Bởi vì trong từ trường lớn, các spin sắp xếp hoàn toàn trật tự ($S^{spin} = 0$). Đây là ý nghĩa vật lý của entropy trong trạng thái hoàn toàn trật tự. Phần $S^{mạng}$ tương ứng với dao động mạng và giảm mạnh theo T^3.

$$\frac{S^{mạng}}{Nk_B} = a\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{6.26}$$

Ở đây, θ_D là nhiệt độ Debye.

Giá trị của $S^{mạng} \approx 0$ ở các nhiệt độ thấp, vì vậy điều kiện entropy tổng của hệ S = const có thể thay bằng S^{spin} = const và do đó từ biểu thức (6.24) suy ra $\frac{H}{T} = \text{const}$, hay H giảm bao nhiêu lần thì T của hệ cũng giảm bấy nhiêu lần.

Tuy nhiên, ở nhiệt độ thấp S giảm do hiệu ứng của trường tinh thể và tương tác từ của các spin với nhau, do đó giới hạn của phương pháp này tạo được nhiệt độ cỡ $\sim 10^{-3}$K.

Muốn hạ nhiệt độ xuống thấp hơn 10^{-3}K ta sử dụng phương pháp khử từ các mômen từ hạt nhân, vì tương tác từ của hạt nhân rất nhỏ. Nhưng vì

mômen từ của hạt nhân nhỏ hơn mômen từ của điện tử hàng nghìn lần nên tại nhiệt độ rất thấp cỡ $10^{-2} - 10^{-3}$K mới bị từ hoá mạnh. Từ các nhiệt độ $10^{-2} - 10^{-3}$K, bằng phương pháp khử từ hạt nhân có thể hạ nhiệt độ xuống thấp cỡ xấp xỉ $T \sim 10^{-5}$K. Nhiệt độ thấp nhất có thể đạt được của phương pháp này cỡ $10^{-7} - 10^{-8}$K.

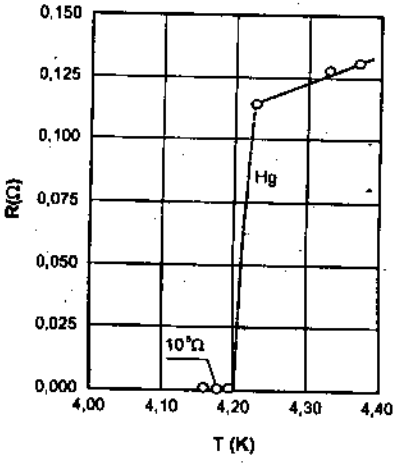
6.7. MỘT SỐ HIỆN TƯỢNG Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

Trong các phần trên ta đã thấy tính chất của các vật liệu phụ thuộc vào nhiệt độ. Ở nhiệt độ thấp, tính chất của vật chất hoàn toàn khác tính chất ở nhiệt độ thường. Ví dụ: cao su khi nhúng vào nitơ lỏng sẽ giòn như thuỷ tinh, chì sẽ trở thành mềm và đàn hồi v.v...

Ở đây ta chỉ đưa ra hai hiện tượng điển hình nhất ở những nhiệt độ thấp.

6.7.1. Hiện tượng siêu dẫn và nhiệt độ tới hạn

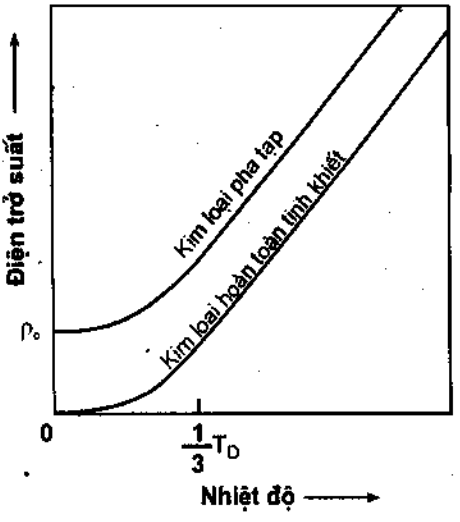
Năm 1911, Kamerlingh Onnes đã khảo sát điện trở của những kim loại khác nhau trong vùng nhiệt độ hêli lỏng. Khi nghiên cứu trên điện trở của thuỷ ngân (Hg) phụ thuộc nhiệt độ, ông đã quan sát được rằng: điện trở của Hg trước trạng thái rắn (trước điểm nóng chảy(–39°C) cỡ 234K là 39,7Ω. Trong trạng thái lỏng tại 0°C (cỡ 273 K) có giá trị là 172,7 Ω, tại gần 4K có giá trị là $8.10^{-2}\Omega$ và tại $T \approx 3$K có giá trị nhỏ hơn $3.10^{-6}\Omega$. Như vậy có thể coi là ở nhiệt độ $T < 4{,}0$K, điện trở của Hg biến mất (hoặc xấp xỉ bằng không). Hình 6.14 là kết qủa thực nghiệm đo điện trở của Hg do Kamerlingh Onnes thực hiện năm 1911.



Hình 6.14. **Đường cong điện trở theo nhiệt độ của thuỷ ngân (Kamerlingh Onnes 1911)**

Ở nhiệt độ xác định (T_C) điện trở của một chất đột ngột biến mất, nghĩa là chất đó có thể cho phép dòng điện chạy qua trong trạng thái không có điện trở, trạng thái đó được gọi là trạng thái siêu dẫn. Chất có biểu hiện trạng thái siêu dẫn được gọi là chất siêu dẫn.

Nhiệt độ mà tại đó điện trở hoàn toàn biến mất được gọi là nhiệt độ tới hạn hoặc nhiệt độ chuyển pha siêu dẫn (kí hiệu là T_C). Khoảng nhiệt độ khi điện trở bắt đầu suy giảm đột ngột đến khi bằng không được gọi là độ rộng chuyển pha siêu dẫn (kí hiệu ΔT), ví dụ độ rộng chuyển pha siêu dẫn của Hg là $\Delta T = 5.10^{-2} K$. Độ rộng chuyển pha ΔT phụ thuộc vào bản chất của từng vật liệu siêu dẫn.



Hình 6.15. **Sự phụ thuộc điện trở của kim loại theo nhiệt độ.**

Thông thường điện trở của tất cả các kim loại và hợp kim giảm xuống khi làm lạnh. Nhưng bản thân vật dẫn luôn có điện trở, điện trở này được sinh ra do những khuyết tật có trong tinh thể làm tán xạ sóng điện từ. Mặt khác, những tạp chất trong tinh thể và các dao động mạng cũng sinh ra điện trở trong vật liệu.

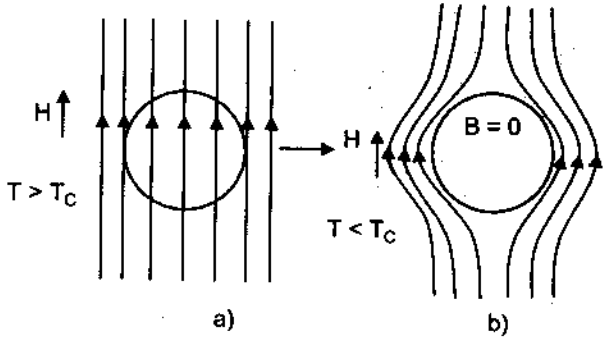
Nguyên nhân của điện trở giảm khi kim loại hoặc hợp kim bị làm lạnh là: khi hạ nhiệt độ, các dao động nhiệt của các nguyên tử giảm xuống, đồng thời các điện tử dẫn tán xạ với tần số nhỏ hơn. Do đó điện trở của kim loại giảm tuyến tính theo nhiệt độ tới khi $T \approx \left(\frac{1}{3}\right) T_D$ (nhiệt độ Debye).

Ở dưới nhiệt độ này điện trở giảm từ từ và gần như không đổi khi $T \approx 0K$ (hình 6.15). Đối với kim loại hoàn toàn sạch, các điện tử khi chuyển động chỉ bị cản trở do dao động nhiệt của mạng, cho nên điện trở có giá trị xấp xỉ bằng 0 khi nhiệt độ giảm về phía 0K. Tuy nhiên, khi làm lạnh đến 0K và điện trở giảm đến 0 nó cũng không phải là hiện tượng siêu dẫn.

Một vài tính chất cơ bản của chất siêu dẫn:

– Siêu dẫn là chất nghịch từ lý tưởng: Năm 1933 Meisner và Ochseaecd phát hiện ra hiệu ứng Meisner, đó là nếu chất siêu dẫn được làm lạnh trong từ trường xuống dưới nhiệt độ chuyển pha siêu dẫn T_C thì các đường cảm ứng từ bị đẩy ra khỏi chất siêu dẫn (B = 0). Vậy, trong

trạng thái siêu dẫn, hệ số từ hoá của vật liệu tính trong hệ SI sẽ là ($\chi = -1$) và trong hệ CGS sẽ là $\chi = \frac{-1}{4\pi}$.



Hình 6.16. **Hiệu ứng Meissner**
a) Chất siêu dẫn ở nhiệt độ $T > T_C$
b) Chất siêu dẫn ở nhiệt độ $T < T_C$

– Một vật đang ở trạng thái siêu dẫn, nếu tăng dần từ trường đến một giá trị xác định H_C thì trạng thái siêu dẫn sẽ bị phá vỡ. Từ trường H_C được gọi là từ trường tới hạn và có quan hệ với nhiệt độ theo công thức là:

$$H_C = H_0\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \qquad (6.27)$$

Với H_0 là từ trường tại T = 0K.

Ở trạng thái siêu dẫn, điện trở của vật liệu tiến đến 0, nhưng dòng điện trong chất siêu dẫn chỉ đạt đến một giá trị xác định. Giá trị đó được gọi là dòng tới hạn, dòng tới hạn là một đại lượng quan trọng trong trạng thái siêu dẫn.

Đặc trưng cho tính chất nhiệt của vật liệu siêu dẫn là nhiệt dung có bước nhảy tại điểm chuyển pha (T_C). Ngoài ra, các chất siêu dẫn còn tồn tại hiệu ứng đồng vị và khe năng lượng.

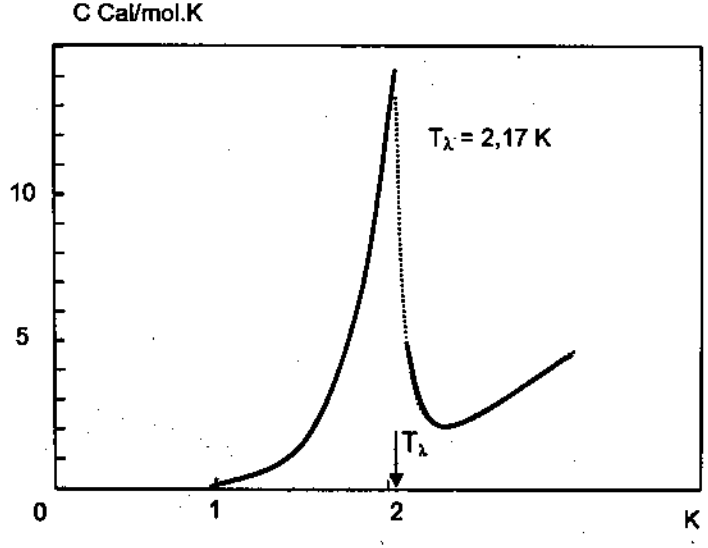
Hiện nay không chỉ tồn tại siêu dẫn ở những nhiệt độ thấp trong vùng hêli lỏng mà người ta đã tìm được siêu dẫn tồn tại trong một số vật liệu ở nhiệt độ cao trong vùng nitơ lỏng. Thậm chí trong hợp chất Hg – Ba – Cu – O có tồn tại trạng thái siêu dẫn ở nhiệt độ 164 K trong áp suất cao.

Để giải thích cho hiện tượng siêu dẫn, năm 1956 Bardeen, Cooper và Schiefer đã đưa ra lý thuyết BCS về sự dẫn điện qua các cặp Cooper (là các cặp điện tử liên kết trong trạng thái siêu dẫn). Lý thuyết này được coi là

tương đối hoàn thiện, vì có thể giải thích được nhiều tính chất của các vật liệu siêu dẫn ở những nhiệt độ thấp. Tuy nhiên ở những nhiệt độ cao, một lý thuyết giải thích thoả đáng cho các tính chất của vật liệu siêu dẫn vẫn còn là vấn đề lớn đang được các nhà khoa học tiếp tục nghiên cứu.

6.7.2. Hiện tượng siêu chảy của He

Khi hoá lỏng khí He ở 4,2K ta thu được chất lỏng hêli đó là ^4He. Nghiên cứu chất lỏng này, người ta nhận thấy rằng khối lượng riêng của nó đạt được cực đại và nhiệt dung có dị thường tại nhiệt độ T = 2,17K. Người ta gọi điểm kì dị đó của hêli lỏng là điểm lamda (λ). Khi nghiên cứu chất lỏng hêli người ta cho rằng trong chất lỏng ^4He có tồn tại hai loại chất lỏng đó là: ở vùng nhiệt độ T > 2,17K có chất lỏng He – I và khi nhiệt độ T < 2,17K tồn tại chất lỏng He – II.



Hình 6.17

Năm 1936 Kapitza phát hiện ra hiện tượng siêu chảy trong chất lỏng He – II, đó là: khi hút chân không trên bề mặt chất lỏng ^4He để hạ nhiệt độ ở 2,17K người ta thấy He lan toả rất mạnh trên mọi bề mặt vật rắn (hay kim loại), thậm chí chất lỏng He – II tạo thành màng, có thể bò ngược lên thành bình chứa theo phương thẳng đứng bao phủ toàn bộ bề mặt các vật rắn tiếp xúc với nó. Màng He – II này có độ linh động rất cao.

Hiện tượng này là nguyên nhân làm cho mức hêli lỏng ở các bình bằng nhau một cách nhanh chóng.

Để giải thích hiện tượng này người ta cũng đưa ra nhiều mô hình lý thuyết, nhưng lý thuyết được cho là phù hợp nhất là mô hình "hai chất lỏng" hêli dựa trên các định đề là: Trong chất lỏng ^4He có tồn tại hỗn hợp của hai chất lỏng đó là He – I và He – II. Chất lỏng He – II được gọi là chất lỏng siêu chảy (Supper fluid) gần như không có độ nhớt ($\eta \cong 0$), khi chảy không mang entropy và có độ dẫn nhiệt cực lớn. Chất lỏng He – I mang toàn bộ entropy của chất lỏng hỗn hợp và có độ nhớt (η) hữu hạn. Hai chất lỏng He – I và He – II không tương tác lẫn nhau và khối lượng riêng của He – II bao gồm tổng khối lượng riêng của chất lỏng thường (He – I) và chất lỏng siêu chảy (He – II):

$$S = S_n^{He-I} + S_{SC}^{He-II}$$

Sử dụng mô hình này có thể giải thích được một số hiệu ứng do chất lỏng siêu chảy gây ra như: Hiệu ứng cơ nhiệt, hiệu ứng đài phun nước và giá trị độ nhớt thu được của chất lỏng hêli khi đo bằng các phương pháp đo khác nhau.

TÓM TẮT CHƯƠNG 6

1. Lực tương tác và thế năng tương tác của các phân tử

Giữa các phân tử cấu tạo nên một hệ tương tác lẫn nhau bằng những lực hút và đẩy. Các lực này phụ thuộc vào khoảng cách giữa các phân tử. Quy định lực hút là dương (+) và lực đẩy là âm (–). Tổng hợp các lực này có dạng parabol không đối xứng và cắt trục hoành tại $r_0 = 3.10^{-10}$. Tại vị trí này các phân tử ở trạng thái cân bằng. Các phân tử khí thực tương tác với nhau sinh ra thế năng tương tác. Thế năng tương tác cũng phụ thuộc vào khoảng cách giữa các phân tử. Khi lực tương tác tổng hợp làm dịch chuyển phân tử một đoạn Δr thì nó thực hiện một công là ΔA, công này chính là độ giảm thế năng. Hình parabol không đối xứng gọi là hố thế năng. Giá trị cực tiểu của hố thế năng ứng với trạng thái cân bằng.

Sự thay đổi mức năng lượng ở hố thế năng cho biết mức độ chuyển động nhiệt của hệ và sự tồn tại của hệ ở các thể rắn, lỏng hay thể khí.

Khí thực và phương trình trạng thái của khí thực: ở điều kiện bình thường khí thực có thể tích riêng chiếm một phần thể tích bình chứa và giữa các phân tử có lực tương tác gây nên áp suất trong lòng chất khí. Vì vậy phương trình trạng thái của khí thực cần phải đưa vào các hằng số hiệu đính cho thể tích là b và áp suất là $p_i = \frac{a}{V^2}$ khi thiết lập phương trình. Phương trình trạng thái của khí thực áp dụng cho 1kmol là:

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

Phương trình này gọi là phương trình Vanđecvan.

Đối với một khối lượng khí thực bất kì (m), thể tích (v) thì phương trình Vanđecvan có dạng:

$$\left(p+\frac{m^2}{\mu^2}\frac{a}{v^2}\right)\left(v-\frac{\mu}{m}b\right)=\frac{\mu}{m}RT$$

Với μ là khối lượng của một mol khí thực.

2. Đường đẳng nhiệt Vanđecvan

Từ phương trình: $p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$ có thể vẽ được họ đường đẳng nhiệt Vanđecvan trên giản đồ p – V. Đây là họ đường đẳng nhiệt lý thuyết. Các đường đẳng nhiệt này cho biết:

– Khi T lớn: đường đẳng nhiệt có dạng hyperbol giống như khí lý tưởng.

– Khi T nhỏ: đường đẳng nhiệt có đoạn lồi lõm và có cực đại, cực tiểu.

– Khi $T = T_K$ xác định thì đường đẳng nhiệt (T_K) có điểm uốn tại K. Điểm K gọi là điểm tới hạn. Trạng thái K gọi là trạng thái tới hạn, các thông số p_K, V_K và T_K ứng với điểm K gọi là các thông số tới hạn.

Đường đẳng nhiệt Ăngdriu: Ăngdriu làm thực nghiệm bằng cách nén đẳng nhiệt 1kmol khí CO_2 và thu được họ đường đẳng nhiệt thực nghiệm Ăngdriu. Họ đường đẳng nhiệt thực nghiệm Ăngdriu cho biết:

– Khi $T > T_K$ các đường đẳng nhiệt là hyperbol giống khí lý tưởng.

– Khi $T = T_K$ đường đẳng nhiệt có điểm uốn tại K. Đó là điểm tới hạn.

– Khi $T < T_K$ đường đẳng nhiệt có đoạn nằm ngang. Trên đường này chia thành các đoạn mô tả các trạng thái vật lý khác nhau. Đó là điểm bắt đầu hoá lỏng, quá trình hoá lỏng khí và điểm mà chất khí hoàn toàn ở trạng thái lỏng.

3. Trạng thái tới hạn

Nối tất cả hai đầu các đoạn nằm ngang trên các đường đẳng nhiệt thực nghiệm với điểm K ta được một hình chuông. Hình chuông này và đường đẳng nhiệt T_K chia mặt phẳng pOV trên giản đồ p – V thành bốn vùng: vùng hơi ứng với các trạng thái $T < T_K$ và có hoá lỏng khí bằng cách nén đẳng nhiệt. Vùng hỗn hợp bao gồm hơi bão hoà và khí hoá lỏng ứng với các trạng thái nằm trong hình chuông và vùng lỏng ứng với các trạng thái $T < T_K$ mà chất khí đã hoàn toàn hoá lỏng.

Bằng cách lấy đạo hàm bậc nhất là đạo hàm bậc hai của p theo V trong phương trình Vanđecvan có thể xác định được các thông số tới hạn:

$$V_K = 3b\,,\ T_K = \frac{8a}{27Rb} \text{ và } p_K = \frac{a}{27b^2}.$$

4. So sánh các đường đẳng nhiệt lý thuyết và thực nghiệm

Ở $T > T_K$, các đường đẳng nhiệt lý thuyết và thực nghiệm giống nhau, chúng là các hyperbol, giống với khí lý tưởng.

Với mỗi loại khí, chỉ vẽ được một đường đẳng nhiệt tới hạn T_K có một điểm uốn K.

Ở $T > T_K$, đường đẳng nhiệt lý thuyết có đoạn lồi lõm còn đường thực nghiệm là đoạn nằm ngang. Đoạn lồi lõm của đường lý thuyết mô tả được các trạng thái gần bền của các hiện tượng chậm hoá lỏng và chậm bay hơi.

Các đường đẳng nhiệt còn mô tả được tính chịu nén của chất khí và tính khó nén của chất lỏng và giải thích được trạng thái tới hạn tại điểm K. Đó là trạng thái đặc biệt có thể thuộc về cả bốn vùng trên giản đồ.

5. Nội năng của khí thực

Do có thế năng tương tác giữa các phân tử nên nội năng khí thực bao gồm: $U = E_đ + E_T$ với $E_t = \int p_i dV = \int \frac{adV}{V^2} = -\frac{a}{V} + \text{const}$ chọn const = 0 thì $U = C_v T - \frac{a}{V}$. Đây là phương trình mô tả nội năng của một kmol khí thực. Đối với một hệ khí thực bất kì có khối lượng (m) thì nội năng là:

$$U = E_đ - \frac{a}{V}\frac{m}{\mu}.$$

6. Hiệu ứng Joule – Thomson

Hiện tượng dãn nở khí làm nhiệt độ khối khí thay đổi (nóng lên hay lạnh đi, do thế năng tương tác trao đổi) gọi là hiệu ứng Joule – Thomson.

Hiệu ứng dương và âm: Khi dãn nở khí, nếu khối khí lạnh đi thì gọi là hiệu ứng Joule – Thomson dương, còn nếu khối khí nóng lên thì gọi là hiệu ứng Joule – Thomson âm.

Hiệu ứng dương hay âm là do các hằng số hiệu đính a và b trong phương trình Vadecvan quyết định.

Có thể giải thích hiệu ứng này bằng phương trình tổng nội năng của hệ:

$$U_t = E_đ + E_t = \frac{f}{2}RT + E_t = \text{const}$$

Khi dãn nở khí, khoảng cách giữa các phân tử tăng lên làm cho E_t tăng do đó T phải giảm xuống – hiệu ứng dương. Mặt khác nếu khi dãn nở khí, lực hút giữa các phân tử giảm, p_i bị bỏ qua trong phương trình Vanđecvan làm cho E_t giảm xuống dẫn đến T tăng lên – hiệu ứng âm.

Điểm ứng với hiệu ứng Joule – Thomson không xảy ra gọi là điểm đảo và có giá trị $T_d = \frac{2a}{Rb}$. Tập hợp các điểm đảo ta sẽ vẽ được đường cong đảo trên đồ thị p – T. Các trạng thái nằm dưới đường cong đảo là hiệu ứng Joule – Thomson dương và các trạng thái nằm trên đường đảo là hiệu ứng Joule – Thomson âm.

7. Sự hoá lỏng khí và cách tạo nhiệt độ thấp

Nguyên lý chung: Muốn hoá lỏng khí người ta hạ nhiệt độ của khí xuống thấp hơn nhiệt độ tới hạn của nó và sử dụng phương pháp nén khí đẳng nhiệt.

Sử dụng hiệu ứng Joule – Thomson: Có thể sử dụng hiệu ứng Joule – Thomson dương để hoá lỏng khí như máy hoá lỏng khí Linđơ, Stirling, v.v...

Phương pháp dãn nở khí sinh công có ích: phương pháp này do Kapiza đưa ra dựa trên nguyên lý chung là: Bắt khí sinh công có ích để sinh ngoại lực làm cho nội năng của hệ giảm. Phương pháp này sử dụng cho các máy hoá lỏng khí Đêtăngđê.

Phương pháp khử từ đoạn nhiệt: Sử dụng phương pháp này để hạ nhiệt độ các muối thuận từ, dựa trên nguyên tắc entropy của hệ phụ thuộc vào cường độ từ trường ngoài. Khi làm giảm entropy bằng từ trường ngoài, nhiệt độ của hệ sẽ giảm xuống. Phương pháp này có thể hạ nhiệt độ xuống dưới 1K.

8. Một số hiện tượng ở nhiệt độ thấp

Ở nhiệt độ thấp, các tính chất của vật liệu thay đổi.

9. Hiện tượng siêu dẫn

Hiện tượng biến mất điện trở của một chất nào đó khi hạ nhiệt độ của nó xuống dưới nhiệt độ xác định T_c gọi là hiện tượng siêu dẫn. Trong trạng thái siêu dẫn, chất siêu dẫn cho phép dòng điện chạy qua khi điện trở của nó bằng không. Nhiệt độ mà tại đó vật liệu siêu dẫn chuyển từ trạng thái thường sang trạng thái siêu dẫn được gọi là nhiệt độ chuyển pha siêu dẫn (T_c).

Một vài tính chất cơ bản của vật liệu siêu dẫn:

Chất siêu dẫn có điện trở bằng không.

Chất siêu dẫn là chất nghịch từ lý tưởng. Nó có hệ số từ hoá $\chi = -1$ (trong hệ SI).

Từ trường ngoài tác dụng vào chất siêu dẫn thông qua hiệu ứng Meissner đó là: nếu chất siêu dẫn được làm lạnh trong từ trường xuống dưới nhiệt độ chuyển pha T_c, các đường cảm ứng từ bị đẩy ra khỏi chất siêu dẫn đó (B = 0).

Nếu tăng từ trường đến giá trị $H_c \geq H_0\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]$ thì trạng thái siêu dẫn bị phá vỡ. H_c gọi là từ trường giới hạn nhiệt động của chất siêu dẫn.

Hiệu ứng siêu dẫn được giải thích bằng lý thuyết BCS.

Năm 1986, người ta còn phát hiện thêm các chất siêu dẫn nhiệt độ cao.

10. Hiện tượng siêu chảy

Được Kapitza phát hiện năm 1936 đó là: Khi hút chân không trên bề mặt chất lỏng ^4He để hạ nhiệt độ của nó, nhận thấy ở nhiệt độ T = 2,17K hêli lỏng tạo thành các màng lan toả ra nhanh trên bề mặt. Màng chất lỏng này có thể bò ngược lên thành bình chứa theo phương thẳng đứng và có độ linh động rất cao. Hiện tượng này được giải thích bằng mô hình hai chất lỏng (chất lỏng hêli thường và chất lỏng hêli siêu chảy có trong chất lỏng He – II). Chất lỏng siêu chảy gần như không có độ nhớt $\eta \cong 0$, khi chảy không mang entropy và có độ dẫn nhiệt cực lớn. Chất lỏng siêu chảy có thể gây ra các hiệu ứng lý thú như hiệu ứng cơ nhiệt, hiệu ứng đài phun nước v.v....

CHƯƠNG 7

CHẤT LỎNG

7.1. TÍNH CHẤT VÀ CẤU TẠO CỦA CHẤT LỎNG

7.1.1. Tính chất của chất lỏng theo quan điểm của thuyết động học phân tử

Chất lỏng là trạng thái trung gian giữa chất khí và chất rắn. Tuỳ theo nhiệt độ (T) và áp suất (p), mà chất chất lỏng có thể bay hơi thành chất khí hoặc đông đặc thành chất rắn.

Xét về mặt vĩ mô, chất lỏng và chất khí có nhiều điểm giống nhau như: Hình dạng của chúng đều là hình dạng của bình chứa và có thể áp dụng phương trình trạng thái Vandecvan cho 1kmol chất khí hoặc chất lỏng. Tuy nhiên, sự khác nhau của hai trạng thái này cũng thể hiện rõ như: Thể tích chất khí có thể chiếm vô hạn, còn thể tích chất lỏng là hữu hạn. Khối lượng riêng của chất lỏng lớn hơn nhiều lần khối lượng riêng của chất khí. Tương tự như vậy có thể so sánh sự giống nhau và khác nhau giữa chất lỏng và chất rắn. Cụ thể là:

Giống nhau: Thể tích của chúng khác nhau rất ít (khoảng 10%), cùng chịu nén và chịu kéo dãn.

Khác nhau: Chất lỏng có thể chảy thành lớp còn chất rắn có hình dạng xác định. Chất lỏng có tính đẳng hướng còn chất rắn có tính dị hướng.

Những điểm giống và khác nhau giữa các trạng thái nêu trên có thể giải thích theo quan điểm thuyết động học phân tử.

Trong chất khí, khoảng cách giữa các phân tử rất lớn nên các phân tử khí luôn luôn chuyển động hỗn loạn không ngừng. Động năng trung bình chuyển động tịnh tiến của các phân tử chất khí lớn, do đó các phân tử khí có thể dễ dàng bay khắp nơi để chiếm thể tích bình chứa. Do vậy, hiện tượng khuếch tán trong chất khí xảy ra nhanh.

Trong chất rắn, các nguyên tử và phân tử sắp xếp thành mạng tinh thể có trật tự, vững chắc. Các phân tử trong chất rắn không chuyển động tự do mà chỉ dao động quanh vị trí cân bằng, do đó chất rắn có thể tích và hình

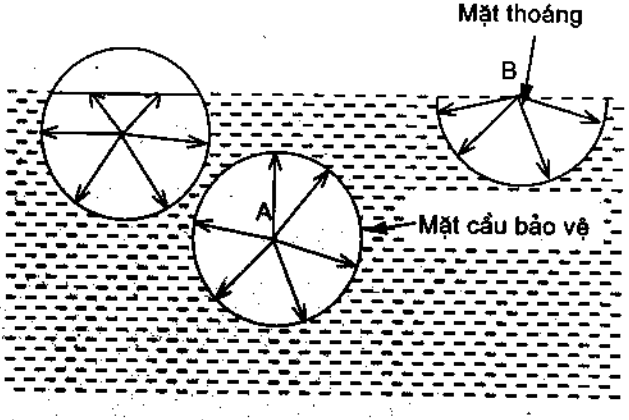
dạng xác định, chịu kéo dãn và nén. Điều này dẫn đến hiện tượng khuếch tán trong chất rắn xảy ra chậm.

Trong chất lỏng, các phân tử ở khá gần nhau, lực tương tác giữa chúng tương đối lớn, do đó chúng không chuyển động tự do như trong chất khí mà dao động quanh vị trí cân bằng. Nhưng khác chất rắn, các phân tử chất lỏng có thể từ vị trí cân bằng này chuyển sang vị trí cân bằng khác với khoảng dịch chuyển bằng cỡ kích thước phân tử. Do vậy, chất lỏng có thể tích xác định nhưng dễ dàng trượt thành lớp và hiện tượng khuếch tán xảy ra tương đối chậm.

Tóm lại: Sự khác nhau giữa các tính chất của các trạng thái rắn – lỏng – khí là do sự sắp xếp các phân tử có trật tự hay hỗn loạn và khoảng cách tương đối (gần hay xa) giữa các phân tử tạo nên trạng thái đó.

7.1.2. Áp suất phân tử

Lực tương tác giữa các phân tử là lực hút và lực đẩy. Các lực này giảm nhanh theo khoảng cách. Chỉ các phân tử ở cách nhau một khoảng $r < 10^{-7}$cm mới tương tác với nhau. Trong chất lỏng, các phân tử thường nằm ở những khoảng cách mà lực hút chiếm ưu thế.



Hình 7.1. **Mặt cầu bảo vệ trong lòng đất**

Lấy một phân tử nào đó làm tâm, vẽ hình cầu bán kính r ($r = 10^{-7}$cm) thì chỉ những phân tử nằm trong mặt cầu đó mới tương tác với phân tử nằm ở tâm. Hình cầu này được gọi là mặt cầu bảo vệ (còn gọi là hình cầu tác dụng phân tử) (hình 7.1).

Khi một phân tử có mặt cầu bảo vệ nằm hoàn toàn trong lòng chất lỏng thì các phân tử khắp mọi phía đều hút phân tử ở tâm, vì vậy lực tổng hợp bị triệt tiêu (ví dụ phân tử A).

Với các phân tử nằm gần mặt thoáng (B), mặt cầu bảo vệ không nằm hoàn toàn trong chất lỏng. Lực tác dụng lên phân tử ở tâm từ mọi phía trong mặt cầu bảo vệ không cân bằng nhau. Kết quả là, các phân tử ở gần mặt thoáng chịu tác dụng của một lực tổng hợp hướng vào trong lòng chất

lỏng. Lực này càng lớn khi phân tử ở càng gần mặt thoáng của chất lỏng. Lực tổng hợp này nén lên một đơn vị diện tích mặt chất lỏng gây nên áp suất gọi là áp suất phân tử. Áp suất phân tử không đo được vì nó luôn hướng vào trong lòng chất lỏng theo phương pháp tuyến, không tác dụng lên thành bình và các vật nhúng trong chất lỏng.

Áp suất này rất lớn và có thể tính gần đúng theo phương trình Vanđecvan với giá trị $p_i = \frac{a}{V^2}$. Khi ta tính cho nước ở 4°C thì:

$$V = 18.\ 10^{-3}\ m^3/kmol \text{ và } a = 5,47\ J.m^3/kmol^2$$

$$p_i = \frac{5,47}{\left(18.10^{-3}\right)^2} = 17.10^8\ Pa$$

Do áp suất phân tử nén lên mặt thoáng của chất lỏng gây nên sự co lại mặt ngoài của nó, sao cho diện tích mặt ngoài của chất lỏng là bé nhất. Cùng một thể tích, mặt ngoài nhỏ nhất sẽ là mặt cầu vì vậy các giọt chất lỏng thường có dạng hình cầu.

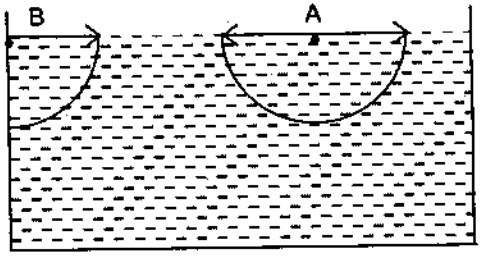
7.1.3. Lực căng mặt ngoài và năng lượng mặt ngoài

a) Lực căng mặt ngoài

Thực tế lực hút giữa các phân tử không chỉ gây nên áp suất phân tử mà còn gây nên một lực tác dụng lên đường phân cách chất lỏng với bình chứa, gọi là lực căng mặt ngoài. Xét các phân tử nằm ở đường phân cách giữa chất lỏng với chất khí.

Phân tử A có lực tác dụng tổng hợp theo phương nằm ngang bằng nhau $\sum \vec{F}_{ng} = 0$. Bởi vì lực tác dụng trong hình tròn có bán kính không đổi là như nhau.

Phân tử B nằm trên đường biên giới với mặt thoáng của chất lỏng và không khí, đồng thời tiếp xúc với thành bình chứa, nên sự phân bố lực hút của các phân tử xung quanh phân tử B không đều nhau. Do vậy, lực tổng hợp theo phương ngang tác động vào phân tử A khác 0 ($\sum \vec{F}_{ng} \neq 0$) (hình 7.2).

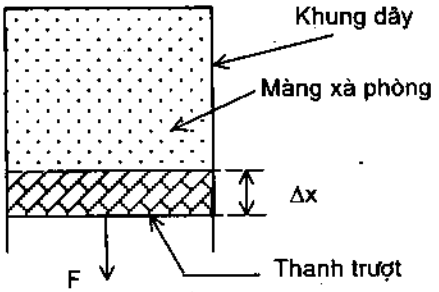


Hình 7.2. Lực căng mặt ngoài của chất lỏng trên mặt thoáng

Các lực tổng hợp nêu trên chính là lực căng mặt ngoài của chất lỏng. Lực này làm cho mặt ngoài của chất lỏng có xu thế co lại.

Để thiết lập biểu thức của lực căng mặt ngoài chất lỏng, ta xét thí nghiệm sau đây:

Trên một khung dây (hình 7.3) có đặt một thanh cứng, trượt được, có độ dài l. Nhúng khung dây vào nước xà phòng, sức căng mặt ngoài làm cho màng xà phòng bao phủ khung dây và thanh l bị co lại. Để chống lại sự co đó cần tác dụng một ngoại lực F đúng bằng lực căng mặt ngoài để giữ thanh l không chuyển động.



Hình 7.3. **Xác định độ lớn lực căng mặt ngoài**

Giả sử màng xà phòng làm thanh l dịch chuyển một đoạn Δx và ngoại lực F kéo thanh l trở về vị trí ban đầu thì công thực hiện là: $\Delta A = F\Delta x$.

Công này làm tăng diện tích mặt ngoài màng xà phòng lên $\Delta S = 2l\Delta x$ (hệ số 2 là 2 mặt của màng xà phòng).

Như vậy, năng lượng mặt ngoài của màng được tăng thêm là ΔE, đúng bằng công mà ngoại lực thực hiện để làm tăng diện tích của màng thêm một lượng bằng ΔS.

$$\Delta A = \Delta E = \sigma\Delta S = \sigma(2l\Delta x) = F\Delta x \qquad (7.1a)$$

Vậy $$F = 2\sigma l \qquad (7.1b)$$

σ được gọi là hệ số suất căng mặt ngoài của chất lỏng.

Trường hợp chất lỏng chỉ có 1 mặt ngoài và 1 đường biên thì:

$$F = \sigma l \text{ suy ra } \sigma = \frac{F}{l} \qquad (7.1c)$$

Nếu l = 1 đơn vị thì F = σ, nghĩa là: σ là lực căng mặt ngoài tác dụng lên 1 đơn vị đường chu vi mặt ngoài của chất lỏng (đơn vị của σ là N/m).

σ phụ thuộc vào bản chất của từng chất lỏng và phụ thuộc vào môi trường xung quanh ngăn cách chất lỏng.

Bảng 7.1 cho biết giá trị suất căng mặt ngoài của một số chất lỏng ở 20°C.

Bảng 7.1. **Suất căng mặt ngoài của một số chất lỏng ở 20°C**

Chất lỏng	*Môi trường*	$\sigma (10^{-3}$ N/m)
Nước	Không khí	72,7
Nước	Rượu êtilic	12,2
Thuỷ ngân	Không khí	456
Rượu êtilic	Hơi rượu êtilic	22,7
Gơlixerin	Không khí	63,4

b) Liên hệ giữa năng lượng mặt ngoài và suất căng mặt ngoài của chất lỏng

Lấy lại thí nghiệm trên hình 7.3. Từ phương trình (7.1a) ta thấy:

$$\Delta E = \sigma(2l\Delta x) = \sigma\Delta S = \Delta A \qquad (7.2a)$$

Với ΔS là độ tăng diện tích mặt ngoài của chất lỏng. Suy ra:

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta S} = \frac{\Delta A}{\Delta S} \qquad (7.2b)$$

Ý nghĩa vật lý của biểu thức (7.2b) cho ta thấy suất căng mặt ngoài (σ) chính là năng lượng cần thiết để tạo ra một đơn vị diện tích mặt chất lỏng. σ có đơn vị là J/m^2.

Như vậy, mặt ngoài của chất lỏng có dự trữ một năng lượng nào đó gọi là năng lượng mặt ngoài. Nếu kéo dãn đoạn nhiệt mặt ngoài chất lỏng ta cần tốn một công và đồng thời mặt chất lỏng lạnh đi. Nhưng nếu làm dãn đẳng nhiệt thì cần tốn một công nào đó để cung cấp cho mặt ngoài một nhiệt lượng, làm cho nhiệt độ mặt ngoài không thay đổi. Điều này sẽ làm cho năng lượng tự do mặt ngoài sẽ tăng lên.

c) Giải thích một số hiện tượng liên quan đến lực căng mặt ngoài và năng lượng mặt ngoài của chất lỏng

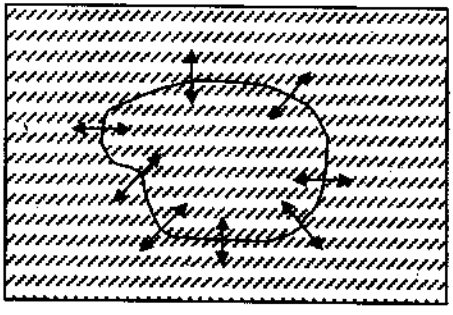
Ví dụ 1: Lấy một khung dây kim loại nhúng vào nước xà phòng, khi lấy khung dây ra ta được một màng xà phòng bao phủ toàn bộ khung dây. Đặt vào trong màng một vòng chỉ. Lực căng mặt ngoài tác dụng vào các điểm trên vòng chỉ ở cả hai phía là như nhau nên vòng chỉ giữ nguyên hình dạng như khi ta mới đặt vào (hình 7.4a).

Khi làm thủng màng xà phòng ở phía trong vòng chỉ, lực căng mặt ngoài ở phía trong bị mất đi, chỉ còn lực căng mặt ngoài ở phía ngoài vòng chỉ, các lực này kéo vòng chỉ căng thành vòng tròn (hình 7.4b). Hình 7.4b còn liên quan đến năng lượng mặt ngoài theo biểu thức (7.2a) đó là: ΔE

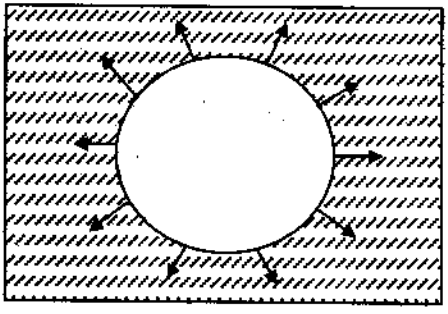
càng nhỏ thì hệ càng tiến đến trạng thái cân bằng. Phương trình (7.2a) cho thấy ΔE giảm đi khi ΔS giảm. Trong các hình có chu vi bằng nhau thì hình tròn có diện tích lớn nhất. Mặt khác, do độ giảm diện tích của màng bằng độ tăng diện tích của vòng chỉ, nên diện tích của màng giảm đi một lượng ΔS nhiều nhất khi vòng chỉ có dạng hình tròn.

Ví dụ 2: Bọt khí tạo thành bong bóng nước.

Bọt khí trong lòng chất lỏng nổi lên nhưng chưa vỡ ra tạo thành bong bóng nằm dưới mặt thoáng chất lỏng. Nguyên nhân là do chất lỏng có lực căng mặt ngoài giữ cho bọt khí không bị vỡ ra. Độ bền của nó phụ thuộc vào lực căng mặt ngoài và độ nhớt của chất lỏng, độ nhớt càng lớn bong bóng càng khó vỡ.



Hình 7.4a. **Vòng chỉ giữ nguyên dạng ban đầu**



Hình 7.4b. **Vòng chỉ bị kéo thành vòng tròn**

Ví dụ 3: Sự tạo thành các giọt nước đều nhau trong các ống Pipet.

Trong các ống có tiết diện nhỏ, nước chảy ra không liên tục, nhưng tạo thành các giọt có kích thước rất đều nhau. Quá trình tạo thành các giọt chất lỏng ấy như sau:

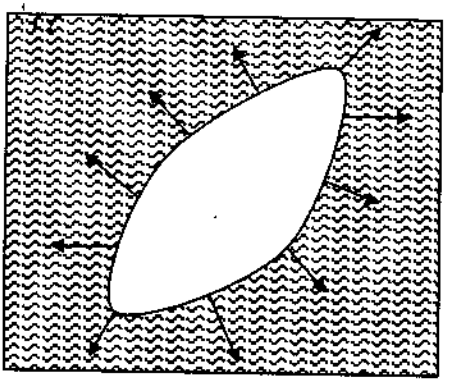
Đầu dưới của ống Pipet tiết diện nhỏ có mặt ngoài chất lỏng ngăn cách giữa nước và môi trường, vì vậy mặc dù trọng lượng cột nước tác dụng lên mặt ngăn cách đó nhưng nước vẫn không chảy ra ngay được vì lực căng mặt ngoài đã giữ nó lại để hình thành giọt nước có dạng hình cầu. Giọt nước to dần cho đến khi trọng lượng của nó bằng với lực căng mặt ngoài thì giọt nước bị bứt ra và nhỏ xuống. Vì bán kính ống Pipet không thay đổi và chu vi cũng không đổi, cũng như chất lỏng là đồng nhất nên lực căng mặt ngoài tác dụng ngăn cản giọt nước là không

Hình 7.5. **Sự tạo thành giọt nước**

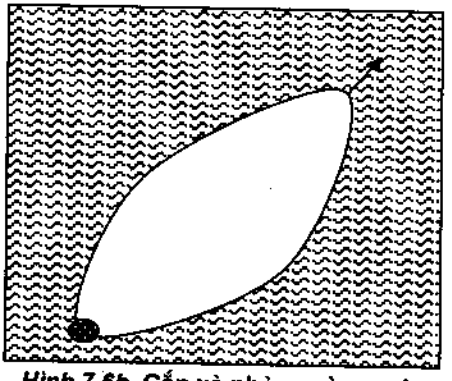
thay đổi, điều này dẫn đến trọng lượng các giọt nước nhỏ xuống đều giống nhau. Đo chất lỏng bằng phương pháp nhỏ giọt là phép đo rất chính xác và dễ thực hiện, phép đo cho ta các giọt chất lỏng có trọng lượng như nhau.

Ví dụ 4: Thuyền giấy gắn xà phòng có thể chạy trên mặt nước.

Thả một chiếc thuyền giấy trên mặt nước. Đường biên của đáy thuyền bị lực căng mặt ngoài của chất lỏng tác dụng vuông góc với nó và không có phương ưu tiên, do đó thuyền đứng yên (hình 7.6a).



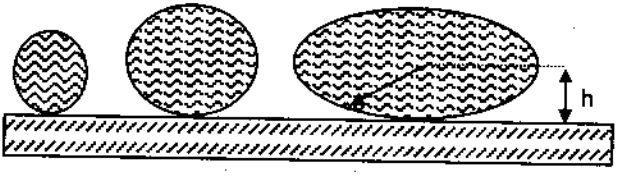
Hình 7.6a. **Lực căng mặt ngoài tác dụng làm thuyền đứng yên**



Hình 7.6b. **Gắn xà phòng vào cạnh đáy thuyền làm cho thuyền chuyển động**

Ta gắn một miếng xà phòng nhỏ vào cạnh của đáy thuyền. Xà phòng tan vào trong nước làm giảm lực căng mặt ngoài ở phía sau. Do đó lực tổng hợp tác dụng lên đáy thuyền do lực căng mặt ngoài của chất lỏng sẽ hướng về phía đối diện và làm cho thuyền chạy trên mặt nước (hình 7.6b).

Ví dụ 5: Giọt chất lỏng không dính ướt để trên kính càng to thì càng dẹt. Hình 7.7 minh hoạ các giọt thuỷ ngân để trên mặt kính. Trong giọt thuỷ ngân có hai loại năng lượng đó là năng lượng mặt ngoài và thế năng: $E = \sigma S + mgh$.



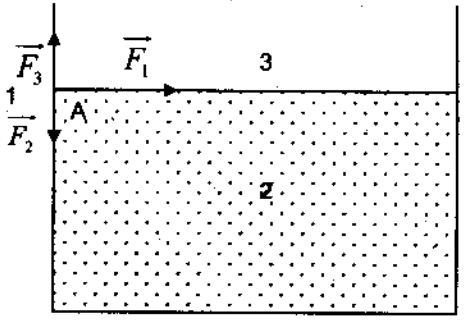
Hình 7.7. **Giọt thuỷ ngân càng to càng dẹt**

Năng lượng mặt ngoài (σS) có xu thế làm cho giọt thuỷ ngân tròn lại, còn thế năng (mgh)có xu thế kéo giọt thuỷ ngân dẹt ra để có năng lượng cực tiểu. Khi tăng kích thước giọt thuỷ ngân to lên thì năng lượng mặt ngoài cũng tăng vì S tỷ lệ với bình phương bán kính của giọt thuỷ ngân.

Còn thế năng của nó tỷ lệ với khối lượng (m) và chiều cao (h) tức là tỷ lệ với bán kính của mũ bốn. Do vậy, giọt thuỷ ngân càng to thì σS càng nhỏ so với mgh và giọt thuỷ ngân càng to càng dẹt.

7.1.4. Dạng mặt thoáng chất lỏng trong bình chứa. Chất lỏng làm ướt và không làm ướt chất rắn

Thông thường chất lỏng chứa trong bình, dạng mặt thoáng của nó bị cong đi, hoặc là cong lên (mặt cong lồi) hoặc là lõm xuống (mặt cong lõm). Hãy xem xét nguyên nhân gây nên các dạng mặt cong này.



Hình 7.8. **Các lực tác dụng lên phân tử A tại bề mặt phân cách**

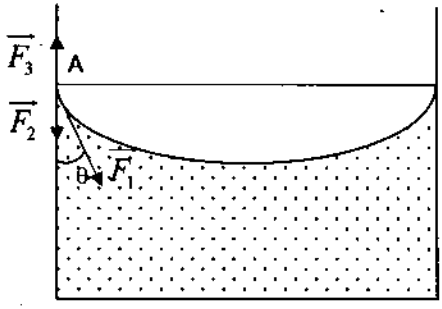
Xét một phân tử A nằm trên mặt phân cách giữa ba môi trường rắn (1) lỏng (2) và khí (3) (hình 7.8). Phân tử A đồng thời chịu tác dụng của 3 lực: lực $\vec{F}_1$ hướng theo phương ngang do các phân tử lỏng trên bề mặt thoáng hút phân tử A. $\vec{F}_1$ tỷ lệ với suất căng mặt ngoài giữa chất lỏng và chất khí (σ_{23}). Lực $\vec{F}_2$ theo phương thẳng đứng có chiều hướng xuống dưới do các phân tử chất lỏng trên mặt biên giữa chất rắn (thành bình) và chất lỏng hút phân tử A. $\vec{F}_2$ tỷ lệ với suất căng mặt ngoài giữa chất lỏng và rắn (σ_{12}). Lực $\vec{F}_3$ theo phương thẳng đứng hướng lên trên do các phân tử chất rắn ở mặt giữa chất rắn và chất khí hút phân tử A. $\vec{F}_3$ tỷ lệ với suất căng mặt ngoài giữa chất rắn và chất khí (σ_{23}).

Tổng hợp của 3 lực này sẽ xảy ra các trường hợp sau đây:

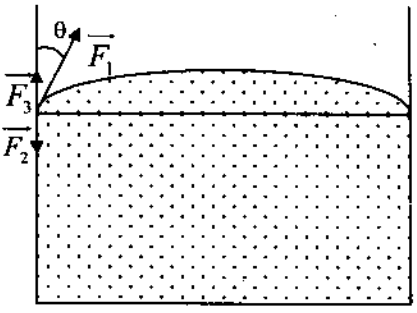
a) Nếu $\sigma_{21} = \sigma_{13}$ thì phân tử A sẽ đứng yên không dịch chuyển. Nó không tách khỏi thành bình được vì còn chịu lực tác dụng của các phân tử trong lòng chất lỏng. Lúc này mặt thoáng của chất lỏng sẽ là mặt phẳng.

b) Nếu $\sigma_{21} < \sigma_{13}$ thì phân tử A bị kéo lên trên làm cho mặt thoáng của chất lỏng ở cạnh thành bình chứa dâng lên, đồng thời ở giữa bình chứa bị lõm xuống. Trường hợp này được gọi là chất lỏng làm ướt chất rắn. Góc α được tạo thành có độ lớn bằng góc tiếp tuyến với mặt cong tại A và thành bình chứa (tính về phía chất lỏng) được gọi là góc bờ (hoặc góc mép) (hình 7.9a).

c) Nếu $\sigma_{21} > \sigma_{13}$ thì phân tử A bị kéo xuống làm cho mặt thoáng chất lỏng bị cong lên. Trường hợp này được gọi là chất lỏng không làm ướt chất rắn (hình7.9b)



Hình7.9a. **Chất lỏng làm ướt chất rắn**



Hình 7.9b. **Chất lỏng không làm ướt chất rắn**

Góc θ được xác định từ điều kiện trạng thái cân bằng của mặt cong chất lỏng là:

$$\sigma_{13} = \sigma_{21} + \sigma_{23}\cos\theta$$

Suy ra:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{21}}{\sigma_{23}}$$

Như vậy, nếu $\theta \leq \frac{\pi}{2}$ mặt thoáng chất lỏng lõm xuống ứng với chất lỏng làm ướt chất rắn.

Nếu $\theta \geq \frac{\pi}{2}$ mặt thoáng chất lỏng lồi lên ứng với chất lỏng không làm ướt chất rắn.

Đặc biệt: Khi góc $\theta = 0^0$ chất lỏng làm ướt hoàn toàn chất rắn (ví dụ: dầu hoả làm ướt hoàn toàn các kim loại). Khi góc $\theta = 180^0$, chất lỏng không làm ướt hoàn toàn chất rắn (ví dụ: thuỷ ngân không làm ướt hoàn toàn mặt kính sạch).

Tóm lại: Mặt thoáng của chất lỏng trong bình chứa lồi lên hay lõm xuống là do chất lỏng không làm ướt hay làm ướt chất rắn. Điều này phụ thuộc vào bản chất của cả ba môi trường: rắn, lỏng và khí. Một chất lỏng có thể làm ướt chất rắn này nhưng không làm ướt chất rắn khác. Cùng một chất lỏng khi đựng trong các bình chứa khác nhau thì cũng có hiện tượng dính ướt khác nhau và ngược lại.

7.1.5. Một vài ứng dụng hiện tượng làm ướt và không làm ướt

Hiện tượng chất lỏng làm ướt và không làm ướt được ứng dụng nhiều trong khoa học kỹ thuật và trong đời sống. Khi chế tạo các đồ vật máy móc cần chú ý đến vấn đề này.

Ví dụ: Trong đời sống, chế tạo áo mưa cần phải sử dụng nguyên liệu không bị nước làm ướt như sơn,vải cao su v.v...Chế tạo ngòi bút phải sử dụng nguyên liệu sao cho mực viết phải làm ướt ngòi bút. Trong kỹ thuật: một ứng dụng quan trọng là sử dụng tính chất làm ướt và không làm ướt để lọc quặng bằng cách: nghiền quặng thành các hạt nhỏ (cỡ 0,1mm) cho vào nước có pha những giọt mỡ vô cơ và khuấy đều các hạt quặng bằng máy. Các hạt quặng sạch bị mỡ vô cơ bám xung quanh và không bị nước làm ướt, còn các hạt quặng bẩn sẽ bị nước bám xung quanh. Thổi một luồng khí mạnh từ dưới chất lỏng lên trên. Những bọt khí được tạo thành sẽ nổi lên trên do lực đẩy Ácsimet kéo theo các hạt quặng sạch, còn các hạt quặng bẩn chìm xuống phía dưới. Phương pháp này dựa trên hai hiện tượng:

Bọt khí trong nước chỉ có khả năng giữ các vật không bị nước làm ướt.

Hạt quặng sạch bị mỡ vô cơ làm ướt và hạt quặng bẩn không bị mỡ vô cơ làm ướt nhưng lại bị nước làm ướt.

7.1.6. Tính áp suất phụ dưới mặt cong

Khi mặt thoáng của chất lỏng bị cong thì diện tích của nó lớn hơn khi nó là mặt phẳng. Diện tích mặt của chất lỏng bị cong lên hay lõm xuống là do một áp suất phụ Δp thêm vào với lực căng mặt ngoài của nó.

Nếu là mặt lồi (mặt chất lỏng cong lên như hình 7.10a), lực căng ép phần chất lỏng phía dưới, gây nên áp suất phụ Δp hướng từ trên xuống dưới. Áp suất phụ cùng chiều với áp suất phân tử.

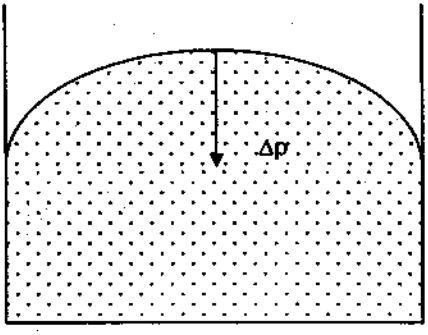
Nếu là mặt lõm thì Δp hướng lên trên, Δp ngược chiều với áp suất phân tử (hình 7.10b).

Như vậy, áp suất phụ đóng góp phần nào đó tạo nên dạng của mặt cong của chất lỏng. Bây giờ ta hãy xác định áp suất phụ đó trong các trường hợp sau:

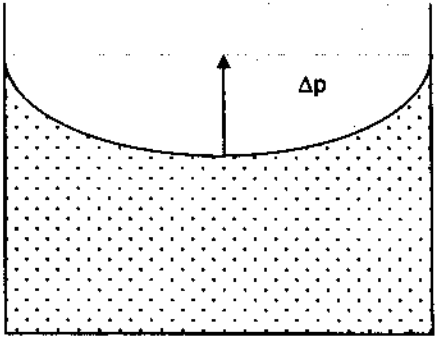
a) Mặt cong chất lỏng có dạng hình cầu

Xét giọt chất lỏng hình cầu, bán kính R. Năng lượng mặt ngoài của mặt cầu là:

$$E = \sigma S = \sigma . 4\pi R^2 \qquad (7.3)$$



Hình 7.10a. **Mặt ngoài chất lỏng cong lên**



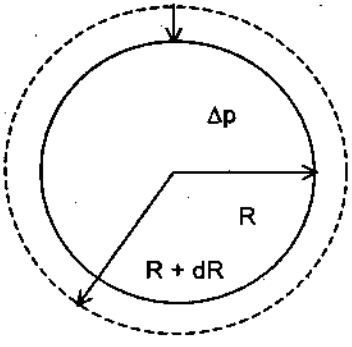
Hình 7.10b. **Mặt ngoài chất lỏng lõm xuống**

Nếu làm tăng bán kính giọt nước thêm dR thì năng lượng mặt ngoài tăng thêm là (hình 7.11):

$$dE = \sigma.8\pi.R.dR \qquad (7.4)$$

Khi đó áp suất phụ Δp có xu hướng chống lại sự gia tăng bề mặt chất lỏng nên cần tốn một công dA để chống lại áp suất phụ Δp hướng vào trong lòng chất lỏng là:

$$dA = (\Delta p.S)dR = \Delta p.4\pi R^2 dR \qquad (7.5)$$



Hình 7.11. **Xác định áp suất phụ của mặt chất lỏng hình cầu**

Theo định luật bảo toàn năng lượng thì công sinh ra chống lại áp suất phụ đã làm tăng năng lượng mặt ngoài, vì vậy: dA = dE. Từ phương trình (7.4) và (7.5) ta có:

$$\Delta p = \frac{2\delta}{R} \qquad (7.6)$$

Vậy, áp suất phụ dưới mặt cong tỷ lệ nghịch với bán kính của mặt cong đó.

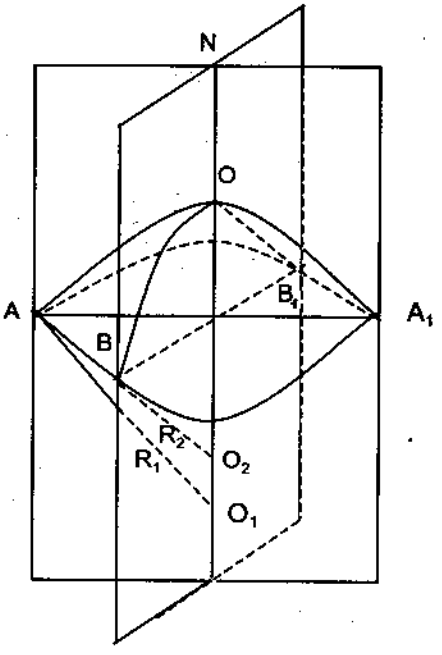
b) Mặt cong của chất lỏng có dạng bất kỳ

Giả sử chất lỏng có mặt cong bất kỳ như hình 7.12.

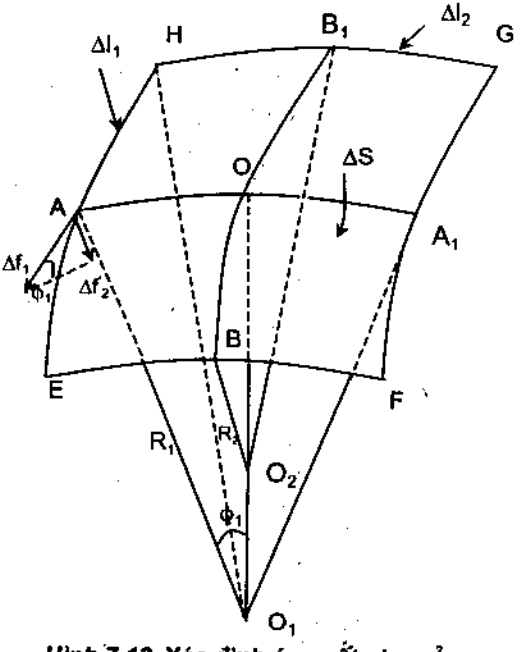
Lấy điểm O, từ đó kẻ hai đường cong qua điểm O là AA_1 và BB_1 với bán kính mặt cong là $AO_1 = R_1$, $BO_2 = R_2$. Độ cong của mặt chất lỏng tại điểm O được định nghĩa là:

$$C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \tag{7.7}$$

Vẽ quanh O một nguyên tố diện tích mặt hình chữ nhật EFGH, với các điểm A, A_1, B, B_1 là trung điểm của EH, FG, EF và HG có bán kính ứng với mặt cong là R_1 và R_2 (hình 7.13).



Hình 7.12. **Độ cong của mặt chất lỏng tại một điểm xác định**



Hình 7.13. **Xác định áp suất phụ của mặt cong bất kỳ**

Đặt EH = FG = Δl_1 và EF = GH = Δl_2, lực căng mặt ngoài tác dụng lên đoạn EH là:

$$\Delta f_1 = \sigma \Delta l_1 \tag{7.8}$$

Ở đây chỉ có thành phần Δf_1 theo phương OO_2O_1 là gây nên áp lực phụ:

$$\Delta f = \Delta f_1 \sin\varphi_1 \text{ với } \sin\varphi_1 = \frac{AO}{AO_1} = \frac{\Delta l_2}{2R_1}$$

Thay giá trị này vào phương trình (7.8), ta có:

$$\Delta f = \sigma \frac{\Delta l_1 \Delta l_2}{2R_1} = \sigma \frac{\Delta S}{2R_1} \tag{7.9}$$

ΔS là diện tích nguyên tố bề mặt chất lỏng EFGH.

Tính tương tự cho đoạn EF, thành phần lực tác dụng theo phương OO_2O_1 là:

$$\Delta f_1 = \sigma \frac{\Delta l_1 \Delta l_2}{2R_2} = \sigma \frac{\Delta S}{2R_2} \tag{7.10}$$

Vậy thành phần lực tác dụng lên toàn bộ chu vi mặt nguyên tố EFGH theo phương OO_2O_1 là:

$$\Delta F' = 2(\Delta f + \Delta f_1) = \sigma \Delta S \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{7.11}$$

Áp suất phụ tác dụng lên mặt ΔS là:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{7.12}$$

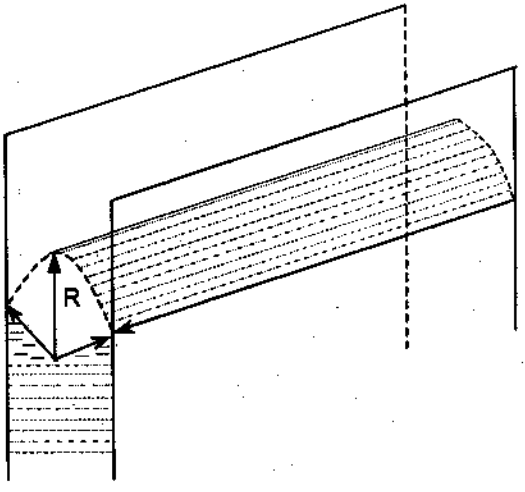
Công thức (7.12) gọi là công thức Laplace. Từ công thức này, suy cho các trường hợp riêng sau:

Nếu mặt chất lỏng là hình cầu ($R = R_1 = R_2$) thì ta có:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$$

Công thức này trùng với trường hợp (a) đã xác định trong (7.6).

Nếu mặt chất lỏng có dạng hình trụ (một trong hai bán kính mặt cong là ∞). Ví dụ: $R_1 \to \infty$ và $R_1 = R$ (hình 7.14) thì:



Hình 7.14. **Tính áp suất phụ cho mặt chất lỏng có dạng hình trụ**

$$\Delta p = \frac{\sigma}{R} \tag{7.13}$$

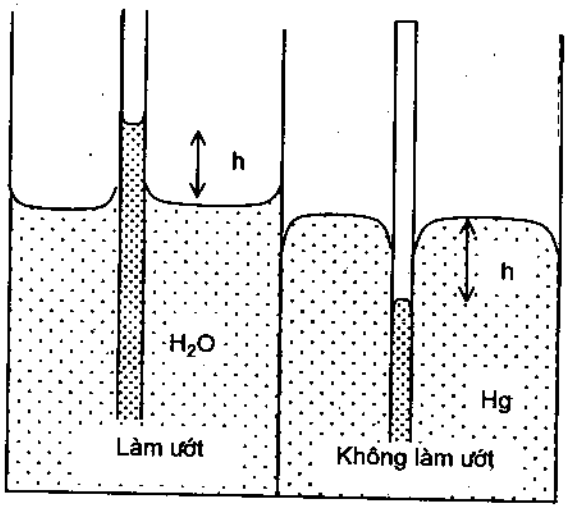
7.1.7. Hiện tượng mao dẫn

a) Hiện tượng

Khi cắm một ống có tiết diện nhỏ vào chậu đựng chất lỏng, ta nhận thấy mực chất lỏng trong ống dâng lên hay tụt xuống tuỳ theo chất lỏng

làm ướt hay không làm ướt thành ống, ống này được gọi là ống mao dẫn hay mao quản. Vậy:

Hiện tượng chất lỏng dâng lên hay hạ xuống trong các ống tiết diện nhỏ gọi là hiện tượng mao dẫn (hình 7.15).



Hình 7.15. **Hiện tượng mao dẫn**

b) Giải thích

Do hiện tượng làm ướt và không làm ướt bề mặt ống, nên mặt chất lỏng trong ống mao dẫn bị cong đi. Biết rằng, áp suất phụ dưới mặt cong là $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$.

Trong trường hợp là chất lỏng làm ướt bề mặt ống thì mặt thoáng của chất lỏng sẽ lõm xuống. Nếu bình chứa có đường kính lớn, thì độ cong này không đáng kể. Nhưng trong ống mao dẫn, do có bán kính bé nên độ cong của bề mặt chất lỏng rất lớn vì áp suất phụ trên mặt cong tỷ lệ nghịch với bán kính cong, nên trong ống mao dẫn áp suất phụ lớn hơn trong bình và có hướng lên trên, làm cho mực chất lỏng dâng lên trong ống mao dẫn.

Trong trường hợp chất lỏng không làm ướt bề mặt ống thì hiện tượng xảy ra tương tự, nhưng Δp hướng xuống dưới nên mức chất lỏng trong ống bị hạ xuống so với bên ngoài.

c) Tính độ chênh lệch của mức chất lỏng trong ống mao dẫn so với mức chất lỏng bên ngoài

Giả sử là chất lỏng làm ướt bề mặt ống (hình 7.16), R là đường kính chỏm cầu tiết diện cong, h là độ chênh lệch chất lỏng trong ống mao dẫn, θ là góc bờ.

Ở trạng thái cân bằng, Δp cân bằng với áp suất của cột chất lỏng chiều cao h nén xuống:

$$\Delta p = \rho g h \qquad (7.14)$$

ρ là khối lượng riêng của chất lỏng. Mặt khác do $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$ nên:

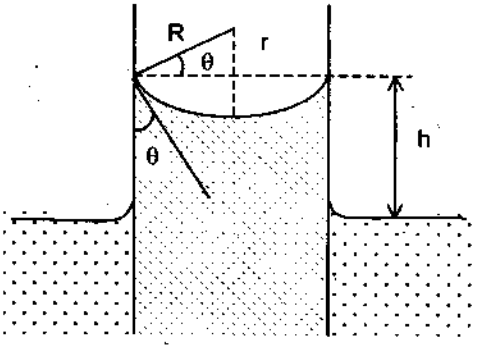
$$\frac{2\sigma}{R} = \rho g h \qquad (7.15)$$

Gọi r là bán kính của ống mao dẫn ta có: $r = R\cos\alpha$, suy ra $R = \frac{r}{\cos\alpha}$.

Thay giá trị R vào phương trình (7.15) ta được:

$$\frac{2\delta\cos\theta}{r} = \rho g h \qquad (7.16)$$

$$h = \frac{2\delta\cos\theta}{r\rho g} \qquad (7.17)$$



Hình 7.16. Tính độ chênh lệch trong ống mao dẫn

Công thức này được gọi là công thức Giurin (Guyranh).

Xét công thức trên, nhận thấy dấu của cosα sẽ cho giá trị của h dương (cột chất lỏng dâng lên) hay âm (cột chất lỏng tụt xuống) trong mao quản.

Nếu $0 \le \theta < \frac{\pi}{2}$ thì $\cos\theta > 0$, $h > 0$, khi đó chất lỏng dâng lên trong ống mao dẫn. Chất lỏng này làm ướt chất rắn.

Nếu $\frac{\pi}{2} < \theta \le \pi$ thì $\cos\theta < 0$, $h < 0$, khi đó chất lỏng tụt xuống trong ống mao dẫn. Chất lỏng này không làm ướt chất rắn.

Với $\theta = 0°$ và $\theta = 180° \rightarrow \cos\theta = \pm 1$ thì công thức Giurin sẽ là:

$$h = \pm\frac{2\sigma}{rgh} \qquad (7.18)$$

Nếu chất lỏng đựng giữa hai bản song song và cách nhau một khoảng nhỏ là d thì chiều cao của mực chất lỏng giữa hai bản song song là:

$$h = \frac{2\delta\cos\theta}{dg\rho} \qquad (7.19)$$

d) Ứng dụng hiện tượng mao dẫn để giải thích một số hiện tượng trong tự nhiên và trong kỹ thuật

Chẳng hạn như các chất xốp có khả năng hút chất lỏng vì các khe hẹp trong các chất đó có vai trò như những ống mao dẫn (ví dụ: giấy thấm, bấc đèn, sợi vải v.v...).

Trong thế giới thực vật, nhờ các ống mao dẫn là các mạch nhựa nhỏ mà cây cối có thể vận chuyển nước và các chất dinh dưỡng sống.

Trong đất các ống mao dẫn là các khe hẹp giữa các "hạt đất", đóng vai trò điều hoà độ ẩm và nhờ đó cây cối có thể hút nước từ rất sâu trong lòng đất. Đất càng xốp, nước càng chóng bay hơi và đất càng mịn càng giữ được độ ẩm lâu. Dựa trên cơ sở đó, người nông dân trồng cây thường phải cày bừa, vun xới để khơi thông các ống mao dẫn giữa không khí và mặt đất, tạo điều kiện cho cây hút nước (hoặc giữ nước) được thuận lợi.

Trong y học, khi tiêm, không thể để bọt khí trong kim tiêm. Vì khi có bọt khí đi vào mạch máu cần phải tác dụng một lực rất lớn mới di chuyển nó được. Như vậy, bọt khí sẽ làm cho máu khó lưu thông, làm tăng áp lực lên thành mạch máu và có thể gây nguy hiểm khi tắc mạch máu.

Khi bay lên cao, áp suất xung quanh giảm gây nên hiện tượng máu "sôi" và các bọt khí bốc ra từ máu. Các bọt khí này ngăn cản sự lưu thông của máu gây nguy hiểm cho con người. Vì vậy, các phi công hay các nhà du hành vũ trụ luôn được trang bị những thiết bị bay đặc biệt để chống hiện tượng đó.

Khi máy bay bay lên hoặc bay xuống, người ngồi trên máy bay có cảm giác ù tai cũng vì sự chênh lệch áp suất giữa các mạch máu bên trong cơ thể và môi trường bên ngoài. Để chống hiện tượng này, khi đi trên máy bay người ta cần phải "há miệng" ra để cân bằng áp suất bên trong với áp suất của môi trường.

7.2. ÁP SUẤT THẨM THẤU. ĐỊNH LUẬT VANHOFF

Trong thiên nhiên, có rất nhiều trường hợp chất lỏng dâng lên trong ống so với bên ngoài nhưng không phải do mao dẫn mà nguyên nhân là do áp suất thẩm thấu trong các dung dịch.

7.2.1. Liên hệ giữa dung dịch loãng và chất khí. Áp suất thẩm thấu

Chất rắn có thể hoà tan trong chất lỏng tạo thành một môi trường đồng nhất gọi là dung dịch. Trong trường hợp này chất lỏng là dung môi, còn chất rắn là chất hoà tan.

Trong quá trình hoà tan, dung môi và chất hoà tan tương tác với nhau làm cho thể tích dung dịch không bằng thể tích dung môi ban đầu, và nhiệt độ dung dịch cũng thay đổi.

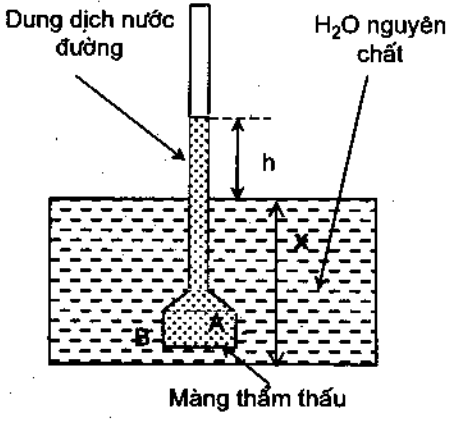
Trường hợp chất hoà tan ít, gọi là dung dịch loãng thì có thể bỏ qua tương tác giữa dung môi và chất hoà tan, khi đó dung dịch có thể coi như một hỗn hợp khí, chỉ khác là khối lượng riêng lớn, chuyển động nhiệt chậm và hiện tượng khuếch tán cũng chậm hơn so với chất khí.

Vậy: Trong trường hợp dung dịch loãng có thể sử dụng các công thức của chất khí để tính toán các quá trình xảy ra trong đó. Trong dung dịch, các phân tử dung môi và chất hoà tan chuyển động hỗn loạn. Mỗi phân tử khi chuyển động có một động năng trung bình. Gọi động năng trung bình của một phân tử chất hoà tan là $\overline{E}_d$. Theo thuyết động học phân tử, áp suất gây nên bởi các phân tử chất hoà tan trong dung dịch là $p = \frac{2}{3} n_0 \overline{E}_d = n_o k_B T$, ($n_0$ là số phân tử chất hoà tan trong một đơn vị thể tích dung dịch hoặc là nồng độ chất hoà tan). Áp suất này gọi là áp suất thẩm thấu.

Để đo áp suất thẩm thấu ta dùng một màng bán thấm. Đó là các màng chỉ cho các phân tử dung môi đi qua mà không cho các phân tử của chất hoà tan đi qua hoặc ngược lại. Vì vậy, hiện tượng các phân tử của một dung dịch đi qua màng bán thấm gọi là hiện tượng thẩm thấu.

Để đo áp suất thẩm thấu ta dùng màng bán thấm theo cách sau đây:

Ví dụ: Để đo áp suất thẩm thấu của dung dịch nước đường (hình 7.17), ta nhúng một ống nước đường vào chậu nước, phần trên ống gắn một ống nhỏ và dài. Phía dưới ống bịt kín bằng một màng thẩm thấu, màng này chỉ cho nước thấm qua còn đường thì không. Ban đầu đặt cho mực nước trong chậu và trong ống ngang nhau. Sau một thời gian quan sát thấy dung dịch trong ống dâng lên cao hơn so với chậu nước bên ngoài là h. Áp suất do độ cao này của chất lỏng gây nên chính là áp suất thẩm thấu.



Hình 7.17. **Đo áp suất thẩm thấu**

Giải thích: Khi đặt ống nhỏ chứa nước đường vào trong chậu thì áp suất riêng phần của nước nguyên chất trong chậu và trong ống là khác nhau. Áp lực của các phân tử đường trong ống tác dụng lên mặt thoáng của dung dịch, đẩy mặt thoáng lên, kéo theo lượng nước bên trong và nước bên ngoài chuyển động qua màng bán thấm để bù vào lượng nước dâng lên

trong ống. Lượng nước này làm dung dịch trong ống dâng lên một độ cao là h. Quá trình cân bằng xảy ra khi áp suất riêng phần của nước nguyên chất ở trong và ngoài ống bằng nhau.

Xét áp suất của chất lỏng trong màng bán thấm tại điểm A, ta có:

$$p_A = p_0 + p \tag{7.20}$$

Với p_0 là áp suất riêng phần của nước nguyên chất và p là áp suất riêng phần của chất hoà tan (hay áp suất thẩm thấu). Áp suất p_A chính bằng trọng lượng cột nước trong ống tác dụng trên một đơn vị diện tích (tại A) có chiều cao (h + X).

Mặt khác, áp suất chất lỏng tại điểm B (ngoài ống) chính bằng trọng lượng cột nước trong chậu tác dụng lên một đơn vị diện tích (tại B) có chiều cao (X). Áp suất này chính là p_0.

Thí nghiệm này cho phép xác định áp suất thẩm thấu (p_0) thông qua sự xác định chiều cao cột dung dịch (h). Nếu coi khối lượng riêng của dung dịch và dung môi như nhau thì áp suất riêng phần của chất hoà tan (hay áp suất thẩm thấu) chính bằng áp suất do cột chất lỏng có độ cao h gây nên.

7.2.2. Định luật Vanhoff

Phương pháp xác định áp suất thẩm thấu trên đây được giả thiết coi các phân tử hoà tan trong dung dịch loãng như một tập hợp "khí" gây nên áp suất thẩm thấu p. Do vậy, p đúng với phương trình trạng thái:

$$pV = nRT$$

Với p là áp suất riêng phần của chất hoà tan, V là thể tích dung dịch và n là số mol của chất hoà tan. Vậy:

$$p = \frac{n}{V}RT$$

Đặt $c = \frac{n}{V}$ là số mol chất hoà tan trên một đơn vị thể tích dung dịch và được gọi là nồng độmol. Ta có:

$$p = cRT \tag{7.21}$$

Đây là công thức của định luật Vanhoff. Công thức này nghiệm đúng với các dung dịch loãng.Vậy định luật Vanhoff cho biết áp suất thẩm thấu của một dung dịch tỷ lệ thuận với nồng độ mol và nhiệt độ của dung dịch đó.

Chú ý: Định luật Vanhoff không áp dụng cho các chất hoà tan có trong dung dịch có hiện tượng phân ly. Ví dụ:

Với muối vô cơ thì p >> cRT, vì khi phân li chất hoà tan bị phân li thành các ion dương (+) và âm (−) làm tăng số va chạm dẫn tới áp suất thẩm thấu trong dung dịch (p) tăng.

7.2.3. Ứng dụng hiện tượng thẩm thấu để giải thích một vài hiện tượng trong tự nhiên

Hiện tượng thẩm thấu xảy ra thường xuyên trong cuộc sống và trong tự nhiên.

Nếu nhỏ nước vào chai đựng đầy thóc hay đậu có thể làm vỡ chai, bởi vì khi có nước vào trong chai sẽ xuất hiện hiện tượng thẩm thấu. Nước thấm vào trong thóc hoặc đậu làm cho các hạt căng lên, gây ra áp lực tác dụng lên thành chai, kết quả là chai đựng có thể bị vỡ.

Hiện tượng thẩm thấu đóng vai trò quan trọng trong các quá trình trao đổi chất đối với cơ thể sống. Nhờ hiện tượng này mà nước được đưa lên các thân cây cao, hoa cắm lọ v.v...

Khi lao động ra mồ hôi nước bị thải khỏi cơ thể nhiều do đó nồng độ dung dịch các chất trong tế bào tăng, dẫn đến áp suất riêng phần tăng lên làm mọi người cảm thấy khát nước. Khi uống nước, nước sẽ thẩm thấu vào các tế bào để duy trì nồng độ dung dịch máu như cũ. Khi đó người ta cảm thấy hết khát.

7.2.4. Sự giảm áp suất hơi bão hoà trong dung môi. Định luật Raun

Xét một dung môi có nhiệt độ T và áp suất hơi bão hoà là p_0. Hoà tan một chất không bay hơi vào trong dung môi thành dung dịch loãng. Khi đó áp suất hơi bão hoà của dung môi trên mặt dung dịch bị giảm đi.

Raun đã nghiên cứu quá trình này bằng thực nghiệm và đưa ra công thức về sự chênh lệch áp suất trong trường hợp này như sau:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n + n_0} \tag{7.22}$$

Với p là áp suất hơi bão hoà của dung môi trên mặt dung dịch, n là số mol dung môi và n_0 là số mol chất hoà tan.

Định luật Raun cũng có thể suy ra từ thuyết động học phân tử.

Gọi N_0 là tổng số phân tử trong dung môi. V_0 là thể tích dung môi, V là thể tích trong dung dịch thì $\frac{N_0}{V_0}$ là số phân tử dung môi trên một đơn vị

thể tích dung môi (hay nồng độ dung môi) và $\frac{N_0}{V}$ là số phân tử dung môi trong một đơn vị thể tích dung dịch (hay nồng độ dung dịch). Như vậy, có thể thiết lập mối liên hệ giữa áp suất hơi bão hoà của dung môi khi chưa hoà tan chất hoà tan và khi đã hoà tan chất hoà tan, đó là:

$$\frac{p_0}{p} = \frac{N_0/V_0}{N_0/V} = \frac{V}{V_0} \tag{7.23}$$

Với chất hoà tan không tương tác với dung môi, khi chất hoà tan tan vào trong dung môi, thể tích của dung dịch sẽ tăng lên thoả mãn điều kiện cộng thể tích. Mối liên hệ giữa thể tích dung môi và dung dịch sẽ là:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{N + N_0}{N_0} \tag{7.24}$$

Ở đây N là tổng số phân tử chất hoà tan. Từ hai phương trình (7.23) và (7.24) ta có:

$$\frac{p_0}{p} = \frac{N + N_0}{N_0} \tag{7.25}$$

Chia N_0 và N ở cả tử số và mẫu số ở vế phải phương trình (7.25) cho số Avôgađrô (N_A) ta được: $\frac{N}{N_A} = n$ là số mol của chất hoà tan và $\frac{N_0}{N_A} = n_0$ là số mol của dung môi. Vậy:

$$\frac{p_0}{p} = \frac{n + n_0}{n_0} \tag{7.26}$$

Ta nhận được định luật Raun từ phương trình (7.26) là:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n + n_0 - n_0}{n + n_0} = \frac{n}{n + n_0} \tag{7.27}$$

BÀI TẬP VÍ DỤ

1. Cắm một ống mao dẫn vào trong chậu đựng nước, mức nước trong ống dâng lên một độ cao là h. Nhúng ống mao dẫn chìm sâu trong nước sao cho độ cao H < h. Nước có theo ống mao dẫn tràn ra ngoài không ? Giải thích vì sao ?

Bài giải: Khi nhúng ống mao dẫn chìm sâu trong nước, với mức nước chênh lệch là H < h thì nước sẽ không tràn ra ngoài. Bởi vì, nếu nước

tràn ra ngoài thì ta sẽ tạo được một động cơ vĩnh cửu loại một. Cần chú ý rằng, ở độ cao H < h thì bán kính cong của mặt chất lỏng tăng lên, sao cho áp suất phụ của mặt cong bằng trọng lượng trên một đơn vị diện tích của cột nước có chiều cao là H.

H càng bé thì bán kính cong càng lớn.

Khi H dần tới không thì bán kính cong tiến đến vô cùng và mặt chất lỏng trở thành mặt phẳng.

2. Hoà tan 100 g chất hoà tan không bay hơi vào trong $1dm^3$. Nhiệt độ của dung dịch là 90°C. Áp suất hơi bão hoà của nước trên dung dịch là $6,84.10^4$Pa. Xác định khối lượng của 1kmol chất hoà tan.

Bài giải: Từ định luật Raun ta có:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0 + n}$$

hay
$$\frac{p_0}{p_0 - p} = 1 + \frac{n_0}{n}$$

Chuyển vế ta có:

$$\frac{n_0}{n} = \frac{p_0}{p - p_0} - 1 = \frac{p_0}{p_0 + p}$$

Thay giá trị của:

$$n = \frac{M_0}{\mu_0}$$

Với M_0 là khối lượng của dung môi, μ_0 là khối lượng 1kmol dung môi, M là khối lượng chất hoà tan, μ là khối lượng 1kmol chất hoà tan. Ta có:

$$\frac{p_0}{p_0 - p} = \frac{\frac{M_0}{\mu_0}}{\frac{M}{\mu}}$$

Từ đây suy ra:
$$\mu = \mu_0 \frac{M}{M_0} \cdot \frac{p_0}{p_0 - p}$$

Thay số vào kết quả thu được ta có:

$$\mu_0 = 18kg/kmol\,,\ M = 10^{-1}kg\,,\ M_0 = 1kg\,,\ p = 6,71.10^4 Pa\,.$$

$$p_0 = 6,84.10^4 Pa\,;\quad \text{suy ra: } \mu = 92kg/kmol\,.$$

3. Tính độ thay đổi năng lượng mặt ngoài khi hai giọt chất lỏng giống nhau hợp làm một (cho rằng quá trình là đẳng nhiệt). Bán kính giọt chất lỏng trước khi hợp nhất là r = 2,5mm.

Tóm tắt: Hai giọt chất lỏng giống nhau :

$$\alpha = 490N/m,\ r = 2,5mm = 2,5\times10^{-3}m,\ T = const.$$

Tính $\Delta E = ?$

Bài giải: Năng lượng mặt ngoài của giọt chất lỏng có dạng hình cầu bán kính r là:

$$E = \sigma S = \sigma 4\pi r^2 \qquad (1)$$

Sau khi hai giọt chất lỏng nhập làm một, thể tích của giọt lớn là: V = 2v (V là thể tích sau khi sát nhập, v là thể tích trước khi sát nhập). Gọi bán kính của giọt chất lỏng lớn là R, ta có:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = 2\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) \qquad (2)$$

Từ đó $$R = r\sqrt[3]{2} \qquad (3)$$

Sử dụng phương trình (1) ta tính được mức giảm năng lượng mặt ngoài của giọt lớn và tổng mức giảm năng lượng của hai giọt trước khi nhập lại:

$$E_{lớn} = 4\pi\alpha R^2 = 4\ \pi\alpha 2^{2/3}\ r^2$$

$$2E_{nhỏ} = 4\pi\alpha 2r^2$$

Theo giả thiết T = const nên chỉ có năng lượng mặt ngoài thay đổi khi hợp nhất hai giọt làm một, do đó:

$$\Delta E = E_{lớn} - 2E_{nhỏ} = 4.\ \pi.\alpha.r^2\ (\sqrt[3]{4}\ -2\ ).$$

Thay số ta có:

$\Delta F = 4 \times 3,14$ ì $490 \times 10^{-3}N/m \times (2,5 \times 10^{-3}m) \times (-0,41) = -16 \times 10^{-6}J$

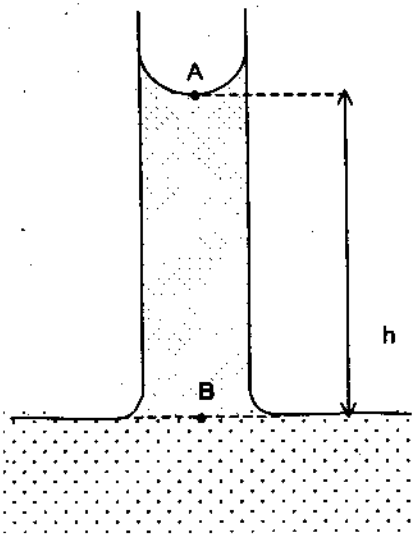
$\Delta F = -16\ \mu J.$

Khi hợp nhất năng lượng mặt ngoài giảm đi 16 μJ.

BÀI TẬP

1. Một ống mao dẫn thẳng đứng có bán kính r được nhúng một đầu vào một chất lỏng làm ướt (hình7.18). Tìm quy luật biến đổi áp suất p trong ống mao dẫn theo độ cao h. Xác định áp suất ở các điểm A và B ?

Cho biết hệ số sức căng mặt ngoài, góc bờ và áp suất khí quyển tương ứng bằng σ, α và p_0.

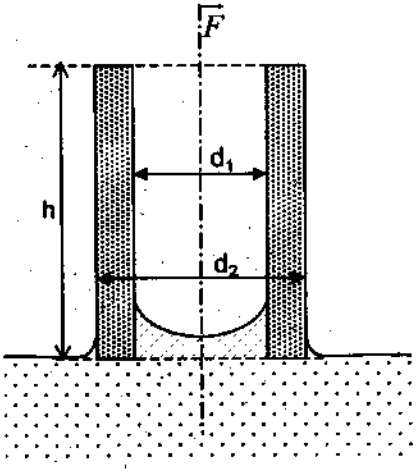


Hình 7.18. **Bài tập 1**

2. Các nhánh của một ống hình chữ U đặt thẳng đứng đều là các ống mao dẫn có bán kính $r_1 = 0{,}25$ mm và $r_2 = 0{,}5$ mm. Rót thuỷ ngân vào ống sao cho chiều cao của cột thuỷ ngân trong nhánh rộng là 23 cm. Tính độ chênh lệch mức thuỷ ngân Δh trong hai nhánh của ống và áp suất cực đại p của thuỷ ngân trên thành ống. Cho biết góc bờ là $\alpha = 138^\circ$. Áp suất khí quyển là 100 kPa.

3. Cần thực hiện một công bằng bao nhiêu để phân chia một giọt chất lỏng hình cầu có bán kính R thành hai giọt như nhau.

4. Trên mặt nước người ta đặt một cây kim có bôi mỡ (để giữ cho cây kim khỏi bị nước làm ướt). Kim có đường kính là bao nhiêu để nó có thể nổi trên mặt nước. Khối lượng riêng của thép là $\rho = 7{,}7 g/cm^3$.



Hình 7.19. **Bài tập 5**

5. Cần phải dùng một lực bằng bao nhiêu để nâng một vòng khuyến bằng nhôm đặt nằm ngang trong nước (hình 7.19) có đường kính trong $d_1 = 50$ mm, đường kính ngoài $d_2 = 52$ mm, chiều cao $h = 100$ mm ra khỏi mặt nước ? Biết rằng khối lượng riêng của nhôm là $\rho = 2{,}8\ g/cm^3$. Suất căng mặt ngoài của nước là $\sigma = 0{,}073$ N/m. Có bao nhiêu phần trăm lực cần tìm ở trên đã dùng để thắng lực căng mặt ngoài của nước ?

TÓM TẮT CHƯƠNG 7

1. Tính chất và cấu tạo của chất lỏng

Theo quan điểm của thuyết động học phân tử, chất lỏng là trạng thái trung gian giữa chất khí và chất rắn. Chất lỏng có thể đông đặc thành chất rắn hay bay hơi thành chất khí tuỳ theo nhiệt độ và áp suất của các trạng thái tương ứng.

Bản chất của sự khác nhau về tính chất của các trạng thái rắn – lỏng – khí là do sự sắp xếp các phân tử có trật tự hay mất trật tự và khoảng cách tương đối giữa chúng trong các trạng thái đó.

2. Áp suất phân tử

Lực tổng hợp nén lên một đơn vị diện tích mặt chất lỏng gây nên áp suất phân tử. Áp suất này không đo được, nó luôn hướng vào trong lòng chất lỏng và có giá trị rất lớn. Áp suất phân tử gây nên sự co mặt ngoài của chất lỏng.

3. Lực căng mặt ngoài và năng lượng mặt ngoài

Phần lực hút giữa các phân tử chất lỏng gây nên sự tác dụng vào biên giới phân cách của chất lỏng với bình chứa gọi là lực căng mặt ngoài của chất lỏng. Lực căng này có giá trị là $\Delta F = \sigma \Delta l$.

Mặt ngoài của chất lỏng có chứa một năng lượng gọi là năng lượng mặt ngoài. Năng lượng mặt ngoài có giá trị:

$$\Delta A = \sigma \Delta S$$

Có thể sử dụng các biểu thức ΔF và ΔS để giải thích một số hiện tượng trong thực tế và trong tự nhiên như: màng xà phòng, bọt khí trong nước, thuyền giấy chạy trong nước khi có gắn xà phòng phía sau v.v...

Dạng mặt thoáng của chất lỏng, chất lỏng làm ướt và không làm ướt: Thông thường có hai dạng mặt thoáng của chất lỏng đó là: Mặt cong lồi ứng với chất lỏng không làm ướt và mặt cong lõm ứng với chất lỏng làm ướt chất rắn. Có thể đặc trưng cho chất lỏng làm ướt và không làm ướt chất rắn bằng góc bờ α: $\alpha \leq \frac{\pi}{2}$ ứng với chất lỏng làm ướt và $\alpha \geq \frac{\pi}{2}$ ứng với chất lỏng không làm ướt chất rắn. Khi $\alpha = 0$ chất lỏng làm ướt hoàn toàn chất rắn và khi $\alpha \leq \frac{\pi}{2}$ chất lỏng không làm ướt chất rắn.

Có thể sử dụng hiện tượng làm ướt và không làm ướt chất rắn của chất lỏng trong khoa học kỹ thuật và trong đời sống như chế tạo máy móc, sản xuất đồ vật đựng chất lỏng và lọc quặng.

4. Áp suất phụ dưới mặt cong

Áp suất phụ cũng tác dụng lên mặt cong chất lỏng. Nếu mặt cong chất lỏng có dạng hình cầu thì áp suất phụ dưới mặt cong được tính là $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$.

Nếu mặt cong chất lỏng có dạng bất kì thì áp suất phụ tác dụng lên diện tích mặt cong là:

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right).$$

5. Hiện tượng mao dẫn

Là hiện tượng chất lỏng dâng lên hay hạ xuống trong ống có tiết diện nhỏ gọi là hiện tượng mao dẫn. Ống có tiết diện nhỏ gọi là ống mao dẫn hay mao quản.

Nếu chất lỏng làm ướt chất rắn thì mực chất lỏng trong ống mao dẫn dâng lên, nếu chất lỏng không làm ướt chất rắn thì mực chất lỏng trong ống mao dẫn tụt xuống so với mực chất lỏng bên ngoài. Độ chênh lệch này được tính theo công thức Giurin:

$$h = \frac{2\delta\cos\theta}{dg\rho}$$

Giá trị của h có thể là dương hay âm tuỳ theo giá trị của α. Nếu $h > 0$, chất lỏng dâng lên trong ống mao dẫn và đó là chất lỏng làm ướt chất rắn. Nếu $h < 0$, chất lỏng tụt xuống trong ống mao dẫn và đó là chất lỏng không làm ướt chất rắn.

Hiện tượng mao dẫn có thể ứng dụng để giải thích một số hiện tượng xảy ra trong tự nhiên và trong khoa học kỹ thuật như: cây hút nước, làm cho đất xốp, khử bọt khí trong kim tiêm v.v...

6. Áp suất thẩm thấu. Định luật Vanhoff và ứng dụng

Một dung dịch loãng có thể coi như một hỗn hợp khí và có thể sử dụng một số định luật của chất khí.

Trong dung dịch, áp suất gây nên do các phân tử của chất hoà tan gọi là áp suất thẩm thấu. Có thể làm thực nghiệm để kiểm chứng hiện tượng thẩm thấu và đo được áp suất thẩm thấu trong dung dịch. Áp suất thẩm thấu được mô tả bằng phương trình của định luật Vanhoff: $p = cRT$ (với c là nồng độ mol trong dung dịch).

Định luật này không đúng cho các chất hoà tan có hiện tượng phân ly dung dịch.

Hiện tượng thẩm thấu có thể ứng dụng để giải thích một số hiện tượng trong tự nhiên và trong cuộc sống như: sự trao đổi chất trong cơ thể sống, hiện tượng khát nước khi mồ hôi ra v.v...

7. Sự giảm áp suất hơi bão hoà trong dung môi, định luật Raun

Khi hoà tan một chất không bay hơi vào trong dung môi thành dung dịch loãng thì áp suất hơi bão hoà của dung môi trên mặt dung dịch bị giảm đi. Sự chênh lệch áp suất trong trường hợp này được mô tả bằng công thức Raun:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0 + n}$$

CHƯƠNG 8

SỰ CHUYỂN PHA

8.1. KHÁI NIỆM VỀ PHA VÀ SỰ CHUYỂN PHA

Mỗi một chất đều có thành phần hoá học xác định, tuỳ theo điều kiện áp suất, nhiệt độ mà chúng có thể ở những trạng thái khác nhau, có các tính chất vật lý khác nhau (ví dụ như nước có thể tồn tại ở các trạng thái rắn, lỏng và khí). Như vậy khái niệm về pha trong vật lý có thể được hiểu là: các trạng thái khác nhau mà vật chất có thể tồn tại với cùng một cấu trúc và cùng một tính chất vật lý.

Vật chất khi tồn tại ở trạng thái khí thường có số pha là 1. Đặc biệt, ở trạng thái lỏng một số chất như He lỏng có số pha là 2. Các chất tồn tại ở trạng thái rắn có số pha thông thường lớn hơn 2.

Khi các thông số trạng thái thay đổi (như T, p) vật chất có thể chuyển từ pha này sang pha khác, quá trình đó gọi là sự chuyển pha.

Có hai loại chuyển pha thường xảy ra là chuyển pha loại I và chuyển pha loại II.

Nếu chuyển pha đi kèm theo sự thu hay toả một lượng nhiệt nào đó thì chuyển pha đó được gọi là chuyển pha loại I.

Ví dụ: quá trình bay hơi (chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái khí), quá trình nóng chảy (chuyển pha từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng), hai quá trình này vật thu nhiệt lượng (nhiệt hoá hơi và nhiệt nóng chảy). Các quá trình chuyển ngược lại: vật toả nhiệt lượng, đó là các quá trình chuyển pha từ hơi sang lỏng, chuyển pha từ lỏng sang rắn.

Vậy, đặc trưng của quá trình chuyển pha loại I là trao đổi nhiệt lượng, nhưng nhiệt độ của vật không tăng.

Nếu chuyển pha mà không thu hay toả nhiệt, nhưng kèm theo sự thay đổi về nhiệt dung và các tính chất vật lý khác thì được gọi là chuyển pha loại II.

Ví dụ: Chuyển pha sắt từ sang phản sắt từ; chuyển pha từ trạng thái dẫn điện thường sang trạng thái siêu dẫn, chuyển pha từ chất lỏng He^{I} sang

He^{II} làm độ nhớt thay đổi. Sau đây chỉ xét một số tính chất chung của loại chuyển pha đơn giản đó là chuyển pha loại I.

8.2. MỘT VÀI TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CHUYỂN PHA LOẠI I

a) Sự thay đổi của entropy khi chuyển pha

Nếu trong quá trình chuyển pha, khối lượng vật chất chuyển từ pha này sang pha khác là m. Nhiệt lượng cung cấp (hoặc lấy đi) từ hệ để chuyển pha hết một đơn vị khối lượng là L (gọi là nhiệt chuyển pha riêng), thì nhiệt lượng cần thiết để làm chuyển pha m khối lượng vật chất là:

$$\Delta Q = mL$$

Trong quá trình chuyển pha nhiệt độ của hệ không đổi nên sự biến thiên entropy (S) của hệ là:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mL}{T} \tag{8.1}$$

Nếu quá trình chuyển pha phải cung cấp nhiệt (như nóng chảy, bay hơi) thì $\Delta Q > 0$ do đó $\Delta S > 0$, vì vậy entropy của hệ tăng.

Nếu quá trình chuyển pha giải phóng nhiệt lượng (như kết tinh, ngưng tụ) thì $\Delta Q < 0$ do đó $\Delta S < 0$, vì vậy entropy của hệ giảm.

Ta thấy entropy tăng hay giảm tùy theo chiều của quá trình chuyển pha làm cho các phân tử hay nguyên tử trong hệ trở nên hỗn loạn hay trật tự hơn. Như vậy, xét theo quá trình chuyển pha của một hệ nhiệt động, entropy cũng là đại lượng để đo mức độ chuyển động nhiệt hỗn loạn của vật chất.

b) Sự phụ thuộc của nhiệt độ chuyển pha vào áp suất

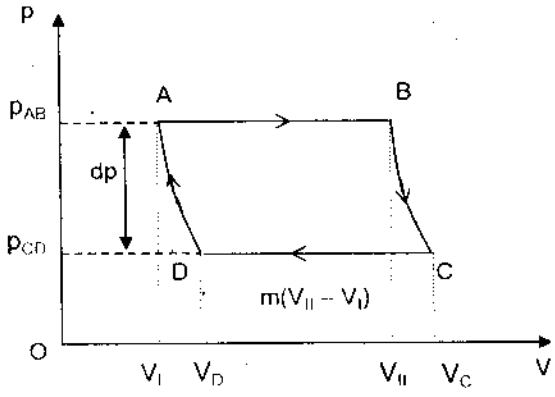
Nhiệt độ chuyển pha là nhiệt độ mà tại đó có sự chuyển pha từ trạng thái này sang trạng thái khác. Thông thường trong một hệ nhiệt động khi áp suất thay đổi thì nhiệt độ cũng thay đổi theo. Hãy xem xét quá trình phụ thuộc này: khi làm chuyển pha một hệ có khối lượng vật chất là m từ pha thứ I sang pha thứ II.

Hãy thực hiện một chu trình Cácnô với hệ gồm hai pha I và II. Trong đó V_I là thể tích của một đơn vị khối lượng ở pha I và V_{II} là thể tích của một đơn vị khối lượng ở pha II. Trạng thái ban đầu của hệ có nhiệt độ là T, được xác định bằng điểm A trên giản đồ p–V (hình 8.1). Cho hệ dãn nở đẳng nhiệt từ A đến B, khi đó sẽ có một phần vật chất chuyển từ pha I sang

pha II. Sự thay đổi thể tích của một đơn vị khối lượng trong quá trình này là $(V_{II} - V_I)$.

Nếu quá trình này làm chuyển pha m khối lượng vật chất thì sự thay đổi thể tích sẽ là $m(V_{II} - V_I)$ và nhiệt lượng cần cung cấp cho hệ là: $\Delta Q = L \times m$. Đồng thời hệ phải sinh một công là:

$$A_1 = m(V_{II} - V_I)p_{AB}$$



Hình 8.1. **Sự phụ thuộc của nhiệt độ chuyển pha vào áp suất**

Cho hệ dãn nở đoạn nhiệt từ trạng thái B tới trạng thái C, khi đó nhiệt độ của hệ giảm đi một lượng là dT và sự thay đổi áp suất là dp. Tiếp tục chu trình bằng quá trình nén đẳng nhiệt từ C tới D. Quá trình này cần tốn một công cho hệ là $A_2 = m(V_C - V_D)p_{CD}$. Cuối cùng nén đoạn nhiệt hệ từ D với nhiệt độ của hệ là $(T - dT)$, để hệ trở về trạng thái ban đầu tại A với nhiệt độ là T.

Công sinh ra khi thực hiện chu trình này bằng hiệu công sinh ra trong quá trình dãn nở đẳng nhiệt ở T và nén đẳng nhiệt ở nhiệt độ T – dT ứng với quá trình AB và CD. Đó là:

$$A_1 - A_2 = m(V_{II} - V_I)\,(p_{AB} - p_{CD}) = m(V_{II} - V_I)dp$$

(đó chính là diện tích hình chữ nhật ABCD) hoặc:

$$\Delta A = m(V_{II} - V_I)dp \tag{8.2}$$

Hiệu suất của chu trình này là:

$$\eta = \frac{dT}{T} = \frac{\Delta A}{\Delta Q} = \frac{(V_{II} - V_I)dp}{L} \tag{8.3}$$

Suy ra:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{II} - V_I)}{L} \tag{8.4}$$

Phương trình này cho biết sự phụ thuộc của nhiệt độ chuyển pha của một chất vào áp suất, gọi là phương trình Clapâyrông Claudiut. Từ phương trình (8.4) suy ra:

Nếu $(V_{II} - V_I) > 0$, nghĩa là thể tích của một đơn vị khối lượng vật chất ở pha II lớn hơn pha I, phương trình (8.4) có giá trị dương thì khi áp suất tăng, nhiệt độ chuyển pha cũng tăng. Ví dụ: Quá trình sôi, thể tích hơi luôn lớn hơn thể tích lỏng, khi áp suất tăng, nhiệt độ sôi cũng tăng.

Nếu $V_{II} - V_I < 0$, nghĩa là thể tích của một đơn vị khối lượng vật chất ở pha II bé hơn pha I phương trình (8.4) có giá trị âm, thì khi áp suất tăng, nhiệt độ chuyển pha giảm. Ví dụ: quá trình kết tinh của nước đá, thể tích của nước đá lớn hơn thể tích của nước, do đó khi áp suất tăng nhiệt độ kết tinh của nước đá giảm.

8.3. MỘT SỐ HIỆN TƯỢNG CHUYỂN PHA TRONG CHẤT LỎNG

8.3.1. Hiện tượng bay hơi

Một chất lỏng bất kỳ để trong bình sẽ bị bay hơi trên mặt thoáng của nó, nghĩa là các phân tử ở trạng thái lỏng đó chuyển dần sang trạng thái khí. Hiện tượng đó được gọi là hiện tượng bay hơi. Hiện tượng bay hơi xảy ra ở mọi nhiệt độ, nhiệt độ càng cao, sự bay hơi diễn ra càng mạnh, lượng vật chất bay hơi trong một khoảng thời gian càng nhiều. Hiện tượng bay hơi nêu trên có thể giải thích theo quan điểm của thuyết động học phân tử.

Các phân tử chất lỏng ở sát mặt thoáng luôn tham gia chuyển động nhiệt, một số phân tử di chuyển vào sâu trong chất lỏng, một số phân tử khác sẽ bay khỏi mặt thoáng nếu động lượng của nó đủ thắng lực hút của các phân tử chất lỏng khác ở phía dưới mặt thoáng.

Gọi E_0 là năng lượng tối thiểu cần thiết để các phân tử có thể rời khỏi chất lỏng, thì một phân tử chất lỏng muốn bay ra khỏi bề mặt phải thoả mãn điều kiện:

$$\frac{mv_n^2}{2} > E_0 \qquad (8.5)$$

Trong đó: m là khối lượng phân tử; v_n là thành phần vận tốc phân tử theo phương pháp tuyến với mặt thoáng. Nhiệt độ càng cao, số phân tử có vận tốc lớn thoả mãn điều kiện (8.5) càng nhiều và làm cho số phân tử bay hơi càng lớn, hiện tượng bay hơi xảy ra nhanh hơn. Nhiệt chuyển pha trong quá trình này gọi là nhiệt hoá hơi. Nhiệt hoá hơi là nhiệt lượng cần thiết để một đơn vị khối lượng chất lỏng biến hoàn toàn thành hơi, ở một nhiệt độ xác định.

Nhiệt hoá hơi gồm hai phần: ẩn nhiệt hoá hơi – là phần năng lượng cung cấp cho các phân tử chất lỏng để giữ cho các phân tử này ở trạng thái

cũ, sau khi đã truyền đủ năng lượng để các phân tử khác bay hơi. Nhiệt hoá hơi ngoài – là phần năng lượng cung cấp cho phân tử khí để chúng thực hiện công do thay đổi thể tích khi chuyển từ trạng thái lỏng sang hơi.

Đồng thời với quá trình bay hơi còn có quá trình ngược lại: các phân tử hơi ngưng tụ vào trong chất lỏng. Đây là quá trình chuyển từ trạng thái hơi sang trạng thái lỏng.

Nếu số phân tử từ trạng thái lỏng biến thành hơi trong một đơn vị thời gian, qua một đơn vị diện tích của mặt thoáng bằng số phân tử từ trạng thái hơi ngưng tụ thành chất lỏng thì quá trình đó được gọi là quá trình cân bằng động. Hơi ở trong trạng thái cân bằng động cùng tồn tại với chất lỏng của nó gọi là hơi bão hoà.

Quá trình cân bằng động sẽ bị phá vỡ để tạo thành một quá trình cân bằng động mới khi nhiệt độ thay đổi. Vì áp suất hơi bão hoà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ mà không phụ thuộc vào thể tích bình chứa. Nếu thể tích lớn thì số phân tử ở pha hơi sẽ nhiều và số phân tử ở pha lỏng sẽ ít. Ngược lại khi thể tích nhỏ số phân tử ở pha lỏng nhiều và số phân tử ở pha hơi ít.

8.3.2. Hiện tượng sôi

Hiện tượng các bọt khí từ trong chất lỏng bay ra khi tăng nhiệt độ của chất lỏng sao cho áp suất hơi bão hoà bằng áp lực nén trên mặt chất lỏng đó gọi là hiện tượng sôi. Bản chất của hiện tượng sôi là quá trình bay hơi xảy ra ở ngay trong lòng chất lỏng.

Giả sử có một bọt khí trong lòng chất lỏng (hình 8.2). Áp suất khí trong bọt này là do: áp suất khí quyển nén trên mặt thoáng p_o, áp suất thuỷ tĩnh của chất lỏng p_t, áp suất phụ do mặt cong p của bọt khí tạo nên.

Vậy áp suất trong bọt khí là:

$$P = p_o + p_t + p \tag{8.6}$$

Gọi ρ là khối lượng riêng, σ là suất căng mặt ngoài, h là chiều cao của cột chất lỏng, r là bán kính của bọt khí ta có:

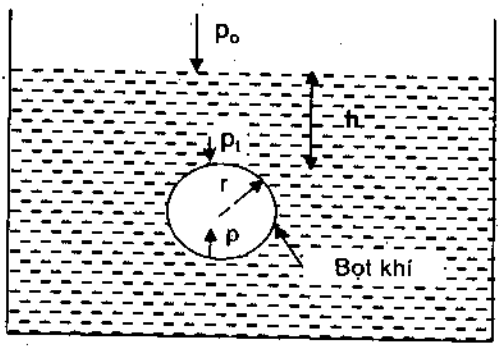
$$P = p_o + \rho gh + \frac{2\sigma}{r} \tag{8.7}$$

Muốn cho hiện tượng sôi xảy ra, các bọt khí này phải lớn lên, nổi lên trên mặt thoáng và vỡ ra. Các bọt khí lớn lên là do các phân tử chất lỏng biến thành hơi bay vào trong bọt khí. Nhưng các bọt khí chỉ lớn lên khi áp suất hơi bão hoà của nó ở nhiệt độ cho trước thoả mãn điều kiện: $p_{bh} \geq P$, đó là:

$$P_{bh} \geq p_o + \rho gh + \frac{2\sigma}{r} \qquad (8.8)$$

Trong trường hợp ngược lại bọt khí không lớn lên.

Khi chất lỏng có tạp chất, chúng đóng vai trò là những tâm hoá hơi làm giảm áp suất phụ, khi đó $\frac{2\sigma}{r} << p_o$, nhưng áp lực khí quyển trên mặt chất lỏng $p_o >> \rho gh$, do đó điều kiện bắt đầu xảy ra hiện tượng sôi là: $p_{bh} = p_o$ và nhiệt độ (T) ứng với áp suất này gọi là nhiệt độ sôi. Nhiệt độ sôi phụ thuộc vào áp suất nén trên mặt thoáng. Càng lên cao, áp suất khí quyển càng giảm, vì vậy nhiệt độ sôi càng giảm. Điều này giải thích vì sao nước sôi khi đun trên núi cao có nhiệt độ thấp hơn 100°C.



Hình 8.2. **Giải thích hiện tượng sôi trong chất lỏng**

8.4. HIỆN TƯỢNG HOÁ LỎNG TỪ HƠI BÃO HOÀ

Nếu giảm nhiệt độ hơi của một chất lỏng tới một giá trị xác định thì hơi này trở thành hơi bão hoà và nhiệt độ xác định đó gọi là nhiệt độ ngưng tụ. Ở nhiệt độ ngưng tụ hơi chưa biến thành lỏng, các phân tử hơi muốn biến thành lỏng phải nhường đi một phần động năng của nó dưới dạng nhiệt lượng toả ra, để biến một đơn vị khối lượng của một chất từ pha hơi thành pha lỏng ở cùng nhiệt độ. Nhiệt lượng đó gọi là nhiệt ngưng tụ. Quá trình ngưng tụ là quá trình ngược với quá trình sôi.

8.5. HIỆN TƯỢNG CHUYỂN PHA TRONG CHẤT RẮN

8.5.1. Hiện tượng thăng hoa

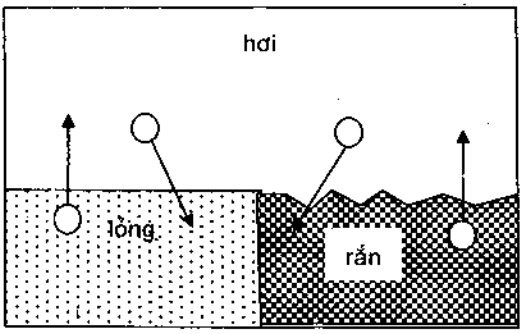
Ở nhiệt độ phòng một số chất rắn (như băng phiến) có thể bay hơi. Vậy, hiện tượng biến đổi trực tiếp từ trạng thái rắn sang trạng thái hơi (hay khí) gọi là hiện tượng thăng hoa. Hiện tượng thăng hoa cũng xảy ra ở mọi nhiệt độ, nhiệt độ càng cao thì hiện tượng thăng hoa xảy ra càng mạnh.

Hiện tượng thăng hoa có thể giải thích theo quan điểm của thuyết động học phân tử. Ở nhiệt độ và áp suất nào đó, tuỳ theo từng chất mà các phân tử hay các ion trong mạng tinh thể cũng tham gia chuyển động nhiệt với

vận tốc khác nhau. Như vậy sẽ có các phân tử hay ion có vận tốc khá lớn vượt xa vận tốc trung bình của các phân tử hay ion trong mạng. Nếu động năng của các phân tử này lớn hơn thế năng tương tác giữa các phân tử giữ nó ở mạng thì chúng bay ra khỏi mạng để vào môi trường xung quanh và gây ra hiện tượng thăng hoa.

8.5.2. Hiện tượng nóng chảy

Với từng chất rắn, khi nung nóng tới một nhiệt độ xác định gọi là nhiệt độ nóng chảy nó sẽ bắt đầu chuyển từ pha rắn sang pha lỏng, đó là hiện tượng nóng chảy. Sau khi đạt tới nhiệt độ nóng chảy, nếu muốn cho một chất rắn nóng chảy hết thì phải cung cấp thêm cho nó một nhiệt lượng để vật chuyển hoàn toàn trạng thái từ rắn thành lỏng. Nhiệt lượng cần thiết cung cấp cho một đơn vị khối lượng ở pha rắn để biến hoàn toàn thành pha lỏng ở cùng nhiệt độ gọi là nhiệt nóng chảy.



Hình 8.3. **Trạng thái 3 pha: rắn, lỏng, hơi cùng tồn tại tại một nhiệt độ**

Nếu nhiệt lượng cung cấp cho chất rắn không đủ để tất cả chất rắn hoá lỏng hoàn toàn và giữ cho hệ cân bằng nhiệt ta nhận được đồng tồn tại 3 trạng thái rắn – lỏng – khí của vật chất, đó là trạng thái 3 pha như minh hoạ trên (hình 8.3).

Trạng thái 3 pha cùng tồn tại khi áp suất hơi bão hoà của nó trên mặt chất rắn và trên mặt chất lỏng có cùng một giá trị.

Bảng 8.1 thống kê nhiệt độ nóng chảy và nhiệt nóng chảy riêng của một số chất.

Bảng 8.1. **Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt nóng chảy riêng của một số chất.**

Tên chất	*Nhôm*	*Sắt*	*Đồng*	*Platin*	*Chì*	*Niken*	*Kẽm*
Nhiệt độ nóng chảy (^{0}K)	933	1808	1356	2045	601	1726	693
Nhiệt nóng chảy riêng 10^5 (J/kg).	3,32	2,72	1,76	1,13	2,26	–	1,77

8.5.3. Hiện tượng kết tinh từ chất lỏng

Khi làm lạnh các chất lỏng tới một nhiệt độ và áp suất xác định chất lỏng sẽ chuyển từ pha lỏng trở thành pha rắn. Đó là hiện tượng kết tinh. Trong quá trình kết tinh vật toả ra một nhiệt lượng đúng bằng nhiệt thu vào trong quá trình nóng chảy. Với mỗi chất nhiệt độ nóng chảy và kết tinh là như nhau.

8.6. GIẢN ĐỒ PHA

Nghiên cứu các quá trình chuyển pha ta thường sử dụng đồ thị mô tả áp suất phụ thuộc vào nhiệt độ trong quá trình biến đổi trạng thái của một hệ nhiệt động. Các đường cong mô tả sự phụ thuộc này gọi là giản đồ pha.

8.6.1 Giản đồ pha mô tả sự phụ thuộc nhiệt độ của áp suất hơi bão hoà

Xuất phát từ phương trình (8.4) ta có:

$$\frac{dp_{bh}}{dT} = \frac{L}{T(V_{bh} - V_{\ell})} \tag{8.9}$$

Trong đó: L là nhiệt hoá hơi.

V_{bh} là thể tích của một đơn vị khối lượng hơi bão hoà.

V_{ℓ} là thể tích của một đơn vị khối lượng chất lỏng.

Giả thiết rằng nhiệt hóa hơi không phụ thuộc nhiệt độ, $V_{bh} >> V_{\ell}$. Như vậy V_{ℓ} có thể bỏ qua, theo phương trình Menlêđêep – Clapâyrông viết cho một đơn vị khối lượng hơi bão hoà là:

$$p_{bh} V_{bh} = \frac{RT}{\mu} \tag{8.10}$$

Với μ là khối lượng của 1kmol.

Từ hai phương trình (8.9) và (8.10) với giả thiết $V_{bh} >> V_{\ell}$ ta có:

$$\frac{dp_{bh}}{p_{bh}} = \mu L \frac{dT}{RT^2} \tag{8.11}$$

Tích phân hai vế của phương trình (8.11) ta được:

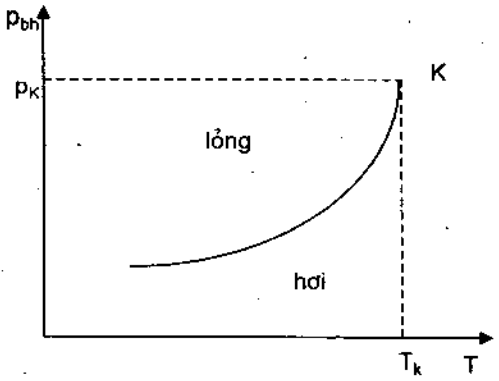
$$p_{bh} = Ae^{\frac{\mu L}{RT}} \tag{8.12}$$

Giản đồ pha được mô tả bằng phương trình (8.12) là một đường cong có dạng như hình 8.4. Đường cong này kết thúc tại điểm ứng với trạng thái tới hạn:

$$p = p_k \text{ và } T = T_k$$

Tại điểm tới hạn này ta không phân biệt được sự khác nhau giữa hai pha lỏng và hơi. Đường cong trong hình 8.4 chia mặt phẳng $[p_{bh}T]$ thành hai phần: phần trên là của pha lỏng, phần dưới là của pha hơi.

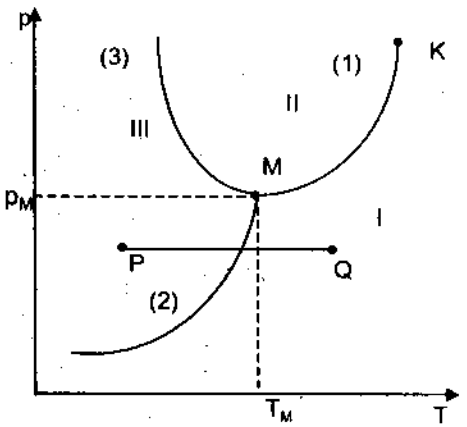
Khi nhiệt độ tăng lên áp suất hơi bão hoà trên mặt chất lỏng cũng tăng.



Hình 8.4. **Sự phụ thuộc áp suất hơi bão hoà vào nhiệt độ của chất lỏng**

8.6.2. Giản đồ pha đồng tồn tại 3 pha. Điểm ba

Hình 8.5 là giản đồ pha mô tả trạng thái cân bằng của một chất lỏng với hơi bão hoà của nó. Khi làm lạnh, áp suất hơi bão hoà giảm xuống, quá trình đó ứng với đường cong (MK) gọi là đường cong bay hơi (1). Quá trình này kết thúc khi chất lỏng bắt đầu kết tinh. Khi kết tinh, nhiệt độ và áp suất hơi bão hoà hoàn toàn xác định là p_M và T_M.



Hình 8.5. **Giản đồ đồng tồn tại 3 pha của một chất**

Nếu tiếp tục làm lạnh, nhiệt độ chất rắn kết tinh giảm dần làm cho áp suất hơi bão hoà cũng giảm xuống, ta thu được đường cong thăng hoa (2).

Nếu từ điểm M nung nóng chất rắn, thì nó sẽ nóng chảy. Khi áp suất hơi bão hoà trên mặt chất rắn thay đổi, nhiệt độ nóng chảy của nó cũng sẽ thay đổi theo, ta thu được đường cong nóng chảy (3).

Đồ thị biểu diễn ba đường cong (1), (2), (3) trên mặt phẳng [pT] gọi là giản đồ pha đồng tồn tại 3 pha. Giản đồ này chia mặt phẳng [pT] làm 3

phần: phần I bao gồm trạng thái của các vật khi bay hơi, phần II vật ở trạng thái lỏng, phần III vật ở trạng thái rắn.

Điểm M là giao điểm của 3 đường cong (1), (2) và (3) gọi là điểm ba. Tại đây có sự cân bằng lần lượt giữa các pha: lỏng và khí, khí – rắn, rắn – lỏng. Điểm 3 là điểm mà tại đó có sự cân bằng của 3 pha rắn, lỏng và khí. Ví dụ: Điểm 3 của nước có các giá trị áp suất p_a = 609,1 Pa và nhiệt độ $t_a = 0{,}0098^0C$

Nếu biết giản đồ pha của một chất ta có thể suy ra các vấn đề sau:

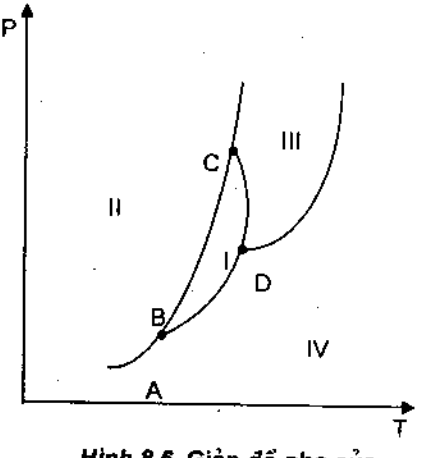
– Ứng với các giá trị cho trước của áp suất và nhiệt độ ta có thể xác định được vật đang tồn tại ở trạng thái rắn, lỏng hay khí.

– Muốn vật tồn tại ở một trong 3 trạng thái rắn, lỏng hoặc khí tại một nhiệt độ xác định thì áp suất tương ứng phải bằng một giá trị xác định.

– Có thể xác định được sự thay đổi trạng thái của một vật khi các thông số trạng thái thay đổi. Ví dụ: Nếu đun nóng đẳng áp một vật rắn nó sẽ chuyển từ trạng thái rắn sang hơi mà không cần qua trạng thái lỏng (ứng với điểm P chuyển sang điểm Q trên giản đồ trên hình 8,5).

Chú ý: Đường cong bay hơi (1) giới hạn tại điểm tới hạn K. Vì vậy có thể thực hiện quá trình chuyển từ trạng thái lỏng sang khí hay hơi mà không gặp đường cong bay hơi, nhưng không thể thực hiện quá trình chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng mà không gặp đường cong nóng chảy hoặc chuyển trạng thái từ rắn sang hơi mà không gặp đường cong thăng hoa. Bản chất vật lý của các hiện tượng này là do chất lỏng và chất khí là những chất đẳng hướng nên có thể chuyển qua nhau mà không cần thu hay toả nhiệt (ở trạng thái tới hạn). Còn chất rắn kết tinh là chất bất đẳng hướng, do đó không thể chuyển trạng thái từ từ qua lỏng hay khí mà nó phải thu vào hay toả ra nhiệt lượng để thực hiện bước chuyển pha nhảy vọt.

Một số chất rắn ở trạng thái kết tinh có thể có những cấu trúc tinh thể khác nhau: cấu trúc tinh thể đa định hình. Trường hợp này dạng của giản đồ pha trở nên phức tạp và chúng có nhiều điểm ba. Ví dụ giản đồ pha của lưu huỳnh có 3 điểm chuyển pha (hình 8.6). Bởi vì lưu huỳnh có hai cấu trúc tinh thể khác nhau: một vùng có cấu



Hình 8.6. **Giản đồ pha của lưu huỳnh**

trúc tinh thể đơn tà, vùng kia có cấu trúc tinh thể theo hệ trực thoi. Đường cong BC ứng với quá trình chuyển pha giữa hai trạng pha rắn có cấu trúc tinh thể khác nhau.

BÀI TẬP VÍ DỤ

Tính sự thay đổi nhiệt độ nóng chảy của nước đá khi áp suất bên ngoài tăng lên một lượng là 4.10^5Pa. Cho biết sự thay đổi của entropy khi làm nóng chảy 1kmol nước đá là 22,2kJ/độ và khối lượng riêng của nước đá là 900kg/ m^3.

Bài giải: Quá trình nóng chảy của nước đá thành nước nhiệt độ không đổi, vì vậy sự biến thiên entropy trong quá trình đẳng nhiệt là:

$$\Delta S = \frac{dQ}{T} = \frac{m\lambda_0}{T} = \frac{np_0}{T} \quad (1)$$

Với λ_0 là nhiệt nóng chảy riêng, m là khối lượng của nước đá, $n = \frac{m}{\mu}$ là số kmol nước đá, μ là khối lượng phân tử và T là nhiệt độ nóng chảy.

Mặt khác, quá trình nóng chảy nước đá là quá trình chuyển pha loại I, do đó quá trình này tuân theo phương trình Clapâyrông – Claudiut:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{T(V_l - V_r)}{p_0} \quad (2)$$

Kết hợp hai phương trình (1) và (2) ta suy ra:

$$\Delta T = \frac{\Delta p(V_l - V_r)n}{\Delta S} \quad (3)$$

Gọi ρ_1 là khối lượng riêng của nước, và ρ_2 là khối lượng riêng của nước đá, ta có:

$$V_l = \frac{\mu}{\rho_1} \text{ và } V_r = \frac{\mu}{\rho_2}.$$

Thay số:

$$V_l = \frac{\mu}{\rho_1} = \frac{18}{100} m^3 = 18.10^{-2} m^3$$

$$V_l = \frac{\mu}{\rho_l} = \frac{18}{900} m^3 = 2.10^{-2} m^3$$

V= 1kmol, $\Delta S = 22,2.10^3$ J/độ. $\Delta p = 4.10^5$Pa.

Ta được:

$$\Delta T = \frac{4.10^5\,Pa(18.10^{-2} - 2.10^{-2})m^3}{22{,}2.10^3\,J/K} = 0{,}036K$$

Đáp số: $\Delta T = 0{,}036K$

TÓM TẮT CHƯƠNG 8

1. Khái niệm về pha và chuyển pha

– Một chất có thể tồn tại ở nhiều trạng thái khác nhau có các tính chất vật lý khác nhau tuỳ theo áp suất và nhiệt độ của nó. Vậy các trạng thái khác nhau mà vật chất có thể tồn tại với cùng một cấu trúc và tính chất vật lý gọi là các pha.

– Khi các thông số trạng thái thay đổi, vật chất chuyển từ pha này sang pha khác đó là sự chuyển pha. Thông thường có hai loại chuyển pha. Chuyển pha loại I và chuyển pha loại II. Chuyển pha loại I thường kèm theo thu hay toả nhiệt lượng còn chuyển pha loại II thì không.

– Vật tồn tại ở trạng thái khí có số pha là 1, một số chất lỏng như hêli có số pha là 2 và ở trạng thái rắn vật thường có số pha là lớn hơn 2.

2. Một số tính chất của chuyển pha loại I

– Nhiệt lượng cần thiết để làm chuyển pha một khối lượng m tỷ lệ nghịch với nhiệt chuyển pha riêng của nó.

– Trong quá trình chuyển pha nhiệt độ của hệ không thay đổi nhưng entropy của hệ thay đổi một lượng là $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mL}{T}$. Nếu quá trình chuyển pha cần phải cung cấp nhiệt lượng cho hệ thì entropy của hệ tăng. Nếu quá trình chuyển pha hệ giải phóng nhiệt lượng thì entropy của hệ giảm.

– Sự chuyển pha của một chất xảy ra ở một nhiệt độ xác định đó là điểm chuyển pha (hay là nhiệt độ chuyển pha). Nhiệt độ chuyển pha của hệ phụ thuộc vào áp suất theo phương trình: $\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{II} - V_I)}{L}$. Phương trình này cho biết nhiệt độ và áp suất của của hệ trong quá trình chuyển pha luôn đồng biến

3. Một số hiện tượng chuyển pha trong chất lỏng

– Hiện tượng các phân tử ở trạng thái lỏng chuyển dần sang trạng thái khí gọi là hiện tượng bay hơi. Hiện tượng này xảy ra ở mọi nhiệt độ, nhiệt độ càng cao sự bay hơi xảy ra càng mạnh. Hiện tượng bay hơi có thể giải thích

bằng thuyết động học phân tử: Khi chuyển động nhiệt của các phân tử trên mặt thoáng có đủ động năng tối thiểu để thắng lực hút của các phân tử ở phía dưới mặt thoáng:

$$\frac{mv_n^2}{2} > E_o$$

– Đồng thời với các quá trình bay hơi cũng xảy ra quá trình ngược đó là quá trình ngưng tụ. Nếu số phân tử từ trạng thái lỏng biến thành hơi cân bằng với số phân tử ngưng tụ trong một đơn vị thời gian thì đó là quá trình cân bằng động. Quá trình này chỉ bị phá vỡ khi nhiệt độ của hệ thay đổi.

– Hiện tượng các bọt khí từ trong chất lỏng bay ra khi nhiệt độ tăng lên gọi là hiện tượng sôi. Hiện tượng sôi xảy ra ngay trong lòng chất lỏng. Điều kiện để có sự sôi trong chất lỏng là: áp suất trong các bọt khí khi có hiện tượng sôi:

$$p \geq p_0 + \rho gh = \frac{2\delta}{r}.$$

– Nhiệt độ sôi là nhiệt độ được xác định khi áp suất hơi bão hoà (p_{bh}) cân bằng với áp suất khí quyển (p_0) trên mặt thoáng của chất lỏng. Vì áp suất khí quyển càng lên cao càng giảm nên nhiệt độ sôi của chất lỏng càng lên cao càng thấp.

4. Hiện tượng hoá lỏng từ hơi bão hoà

Khi giảm nhiệt độ hơi của chất lỏng tới khi các phân tử hơi ngưng tụ thành chất lỏng, nhiệt độ đó gọi là nhiệt độ ngưng tụ. Nhiệt lượng toả ra để biến một đơn vị khối lượng hơi biến hoàn toàn thành chất lỏng gọi là nhiệt ngưng tụ riêng. Quá trình ngưng tụ ngược với quá trình sôi.

5. Hiện tượng chuyển pha trong chất rắn

– Hiện tượng thăng hoa là hiện tượng biến đổi trực tiếp từ trạng thái rắn sang trạng thái hơi. Nó xảy ra ở mọi nhiệt độ, nhiệt độ càng cao hiện tượng thăng hoa xảy ra càng mạnh. Có thể giải thích hiện tượng này bằng thuyết động học phân tử: nếu động năng chuyển động của các phân tử chất rắn lớn hơn thế năng tương tác giữa các phân tử giữ nó trong mạng tinh thể thì chúng bay khỏi mạng gây ra hiện tượng thăng hoa.

– Hiện tượng nóng chảy là hiện tượng các phân tử bắt đầu chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng khi nhiệt độ tăng lên. Nhiệt độ tại đó xảy ra hiện tượng nóng chảy gọi là nhiệt độ nóng chảy. Nhiệt lượng cần thiết cung cấp cho một đơn vị khối lượng ở pha rắn nóng chảy hoàn toàn thành chất lỏng gọi là nhiệt độ nhiệt nóng chảy riêng của chất đó. Có thể tồn tại đồng

thời 3 pha hỗn hợp rắn – lỏng – khí, khi áp suất hơi bão hoà trên mặt pha rắn và pha lỏng là như nhau.

– Hiện tượng kết tinh: khi làm lạnh chất lỏng tới một nhiệt độ và áp suất nhất định chất lỏng sẽ chuyển từ pha lỏng thành pha rắn. Nhiệt lượng toả ra trong quá trình kết tinh từ pha lỏng đúng bằng nhiệt lượng mà vật thu vào trong quá trình nóng chảy từ pha rắn. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ kết tinh của cùng một chất là cùng như nhau.

6. Giản đồ pha

Các đường cong mô tả sự phụ thuộc của áp suất vào nhiệt độ trong quá trình chuyển đổi trạng thái của một hệ nhiệt động trên giản đồ p–T gọi là giản đồ pha. Giản đồ pha xuất phát từ phương trình:

$$\frac{dp_{bh}}{dT} = \frac{L}{T(V_{bh} - V_l)}$$

Nếu $V_{bh} >> V_l$ ta có phương trình Menlêđêep – Clapâyrông: $p_{bh}V_{bh} = \frac{RT}{\mu}$ tính theo một đơn vị khối lượng hơi bão hoà. Kết hợp hai phương trình này ta tìm được phương trình mô tả áp suất hơi bão hoà của một chất phụ thuộc vào nhiệt độ: $p_{bh} = A.e^{\frac{\mu\lambda}{RT}}$.

Trên giản đồ pha biểu diễn điểm tới hạn (K) là điểm mà ta không phân biệt được sự khác nhau giữa pha hơi và pha lỏng.

7. Giản đồ pha đồng tồn tại 3 pha, điểm ba

Đó là giản đồ mô tả trạng thái cân bằng của một chất lỏng với hơi bão hoà của nó khi làm lạnh đến nhiệt độ kết tinh. M là giao điểm của 3 đường cong: Đường cong hoá hơi – đường cong thăng hoa và đường cong nóng chảy được gọi là điểm ba. Ba đường cong này chia giản đồ p–T thành ba vùng: vùng hơi, vùng lỏng và vùng rắn. Tại điểm M có sự cân bằng của cả ba pha.

Từ giản đồ pha có thể suy ra các tính chất:

Biết áp suất và nhiệt độ của một chất có thể xác định chất đó đang tồn tại ở trạng thái nào (rắn, lỏng hay hơi).

Muốn một chất tồn tại ở một trong ba trạng thái tại một nhiệt độ cho trước thì áp suất tương ứng của nó phải là một nhiệt độ xác định.

Có thể xác định được sự thay đổi trạng thái của một vật khi các thông số trạng thái thay đổi.

Tuy nhiên, một số chất rắn có cấu trúc tinh thể đa định hình thì giản đồ pha phức tạp và một chất có thể có nhiều điểm ba khác nhau.

PHỤ LỤC

CÁC THÔNG SỐ NHIỆT CỦA CHẤT KHÍ

Tên	Công thức	C_P	C_V	$\chi = \frac{C_P}{C_V}$	Điểm nóng chảy	Điểm sôi	Nhiệt độ tới hạn t_K (°C)
		$\left(\frac{kCal}{kg.^0C}\right)$			Áp suất p = 760 mmHg t(°C)		
Amôniac	NH_3	0,491	0,374	1,31	-77,7	-33,4	132,4
Agôn	Ar	0,125	0,076	1,65	-189,3	-185,8	-122
Axêtilen	C_2H_2	0,361	0,290	1,25	-83,5	-81,8	35,9
n-butan	C_4H_{10}				-135	-0,5	152,8
Đơteri	D_2	3,46			-254,6	-249,66	
Axit Clohiđric	HCl	0,194	0,137	1,41	-112	-85,0	51,4
Clo	Cl_2	0,12	0,089	1,35	-103	-35,0	144
Kripton	Kr			1,68	-157,2	-151,7	-63,8
Không khí		0,238	0,17	1,40	-220	-192	-140,7
Mêtan	CH_4	0,516	0,391	1,32	-182,6	-161,6	-82,5
Nêon	Ne	0,246	0,149	1,65	-248,76	-245,85	-228,7
Nitơ	N_2	0,248	0,177	1,40	-210,02	-195,81	-147,1
Ôxy	O_2	0,219	0,156	1,40	-218,83	-182,97	-118,8
Ôzôn	O_3			1,29	-251	-112	-5
Prôpan	C_3H_8			1,14	-189,9	-42,2	96,8
Cácbonic	CO_2	0,196	0,151	1,30	-56,3	-78	31
Cácbon-ôxyt	CO	0,250	0,178	1,40	-205	-191,5	-140
Xenon	Xe			1,66	-112,9	-108,0	16,6
Nước	H_2O	0,441	0,331	1,40	0,0	100	374,2

CÁC THÔNG SỐ NHIỆT CỦA CHẤT LỎNG
(ở áp suất p = 760mmHg)

Tên hợp chất	*Điểm nóng chảy* t (°C)	*Điểm sôi* t (°C)	*Nhiệt nóng chảy* $\left(\frac{kCal}{kg}\right)$	*Nhiệt độ tới hạn* t_K (°C)
Axêtôn	$(CH_3)_2CO$	–94,3	56,13	236
Benzen	C_6H_6	5,5	80,09	288,5
Brom	Br	–7,3	58,8	310
	C_2H_5OH	–114,2	78,5	244
	$(C_2H_5)_2O$	–116,3	34,6	194
	$C_3H_5(OH)_3$	+18	290	240
Thuỷ ngân	Hg	–38,87	357,0	1460
Axit sunfuric	H_2SO_4	+10,5	338	
	$CHCl_3$	–63,7	61,1	262
	CH_3OH	–97,1	64,7	237
n–pentan	C_5H_{12}	–130,8	36,1	197
Axit Nitơric	HNO_3	–41,3	86	
Axit Clohidric 20%	HCl + aq	–14	110	
Cácbon sunfua	CS_2	–111,8	46,2	277
	CCl_4	–22,9	76,7	283
Nước	H_2O	0,0	100	374,2
Nước nặng	D_2O	+3,802	101,42	
	T_2O	+4,5		374,15

CÁC THÔNG SỐ NHIỆT CỦA CHẤT RẮN

(ở áp suất p = 760 mmHg)

Tên chất	*Ký hiệu*	*Điểm nóng chảy t(°C)*	*Điểm sôi t(°C)*	*Nhiệt nóng chảy* $\left(\frac{kCal}{kg}\right)$
Nhôm	Al	660,0	2450	86,1
Antimon		630,5	1380	39,0
Vàng	Au	1063,0	2970	15,5
Kẽm	Zn	419,5	906	26,6
Bạc	Ag	690,8	2210	24,9
Canxi	Ca	838,0	1440	51,7
Kali	K	63,7	760	14,6
Côban	Co	1495	2900	63,6
Crôm	Cr	1875	2665	75,6
Magiê	Mg	650	1107	82,2
Natri	Na	97,8	892	27,4
Niken	Ni	1453,0	2730	72,1
Liti	Li	180,5	1330	159
Chì	Pb	327,4	1725	5,7
	On	231,9	2270	14,2
Platin	Pt	1769,0	45,30	27
Đồng	Cu	1083	2595	48,8
Sắt	Fe	1536	3000	65
Vonfram	W	3410	5930	44
Phốtpho	P	44,2	280,0	5,1
Các bon	C	3727,0	4830,0	
Gemani	Ge	3540	4000	
Grafit		3540	4000	
Thép		1500	2500	49
Đồng đỏ		900	2300	
Đồng thau		950	2300	40

NHỮNG ĐƠN VỊ CƠ BẢN CỦA HỆ SI

STT	*Đại lượng*	*Tên*	*Kí hiệu*
1	Độ dài	mét	m
2	Khối lượng	kilôgam	Kg
3	Thời gian	giây	s
4	Dòng điện	ampe	A
5	Nhiệt độ nhiệt động lực học	kelvin	K
6	Lượng chất	mol	mol
7	Cường độ sáng	canđela	cd

MỘT SỐ ĐƠN VỊ DẪN XUẤT CỦA HỆ SI

STT	*Đại lượng*	*Tên đơn vị*	*Kí hiệu*	
1	Diện tích	mét vuông	m^2	
2	Thể tích	mét khối	m^3	
3	Tần số	hec	Hz	s^{-1}
4	Khối lượng riêng	kilôgam trên mét khối	kg/m^3	
5	Tốc độ, vận tốc	mét trên giây	m/s	
6	Vận tốc góc	radian trên giây	rad/s	
7	Gia tốc	mét trên giây bình phương	m/s^2	
8	Gia tốc góc	radian trên giây bình phương	rad/s^2	
9	Lực	niutơn	N	$kg.m/s^2$
10	Áp suất	patxcan	Pa	N/m^2
11	Công, năng lượng, nhiệt lượng	jun	j	N.m
12	Công suất	oat	W	J/s
13	Hiệu điện thế, suất điện động	vôn	V	W/A
14	Cường độ điện trường	vôn trên mét (hoặc niutơn trên culông)	V/m	N/C

STT	Đại lượng	Tên đơn vị	Kí hiệu	
15	Điện trở	ôm	Ω	V/A
16	Điện dung	fara	F	A.s/V
17	Từ thông	vêbe	Wb	V.s
18	Độ tự cảm	henry	H	V.s/A
19	Độ cảm ứng từ	tesla	T	Wb/m^2
20	Cường độ từ trường	ampe trên mét	A/m	
21	entropy	jun trên kenvil	J/K	
22	Nhiệt dung riêng	jun trên kilôgam kenvil	J/(kg.K)	
23	Độ dẫn nhiệt	oat trên mét kenvil	W/(m.K)	
24	Cường độ bức xạ	oat trên steradian	W/sr	

CÁC ĐƠN VỊ PHỤ SI

STT	Đại lượng	Tên đơn vị	Kí hiệu
1	Góc phẳng	radian	rad
2	Góc đặc	steradian	sr

MỘT SỐ HẰNG SỐ VẬT LÝ CƠ BẢN

Hằng số	Ký hiệu	Giá trị ước tính	Giá trị tốt nhất	
			Giá trị (a)	Sai số (b)
Tốc độ ánh sáng trong chân không	c	3×10^{8} m/s	2,99792458	Chính xác
Điện tích nguyên tố	e	$1,60\times10^{-19}$ C	1,6217738	0,30
Khối lượng electron	m_e	$9,11\times10^{-31}$ kg	9,l093897	0,59
Khối lượng proton	m_p	$1,76\times10^{-27}$ kg	1,676230	0,59
Tỷ số khối lượng proton trên khối lượng electron	m_p/m_e	1840	1836,152701	0,020
Khối lượng nơtron	m_n	$1,68\times10^{-27}$ kg	1,6749286	0,59
Khối lượng muon	m_μ	$1,88\times10^{-28}$ kg	1,8835326	0,61
Khối lượng electron	m_e	$5,49\times10^{-4}$ u	5,48579902	0,023

Hằng số	Ký hiệu	Giá trị ước tính	Giá trị tốt nhất	
			Giá trị (a)	Sai số (b)
Khối lượng proton	m_p	1,0073 u	1,007266470	1,012
Khối lượng nơtron	m_n	1,0087 u	1,008664704	0,14
Khối lượng nguyên tử Hidro	$m_{^1H}$	1,0078 u	1,007825035	0,011
Khối lượng nguyên tử Đơteri	$m_{^2H}$	2,0141 u	2,0141019	0,053
Khối lượng nguyên tử Hêli	$m_{^4He}$	4,0026 u	4,0026032	0,067
Thương số điện tích trên khối lượng của electron	e/m_e	1,76×1011 C/kg	1,75881961	0,30
Hằng số điện trong chân không	ε_0	$8,85\times10^{-2}$ F/m	8,85418781762	Chính xác
Hằng số từ thẩm trong chân không	μ_0	$1,26\times10^{-6}$ H/m	1,2563706143	Chính xác
Hằng số Planck	h	$6,63\times10^{-34}$ Js	6,6260754	0,60
Bước sóng Compton của electron	λ_C	$2,43\times10^{-12}$ m	2,42531058	0,089
Hằng số khí lý tưởng	R	8,31 J/mol K	8,314510	8,4
Hằng số Avôgađrô	N_A	$6,02\times10^{23}$ mol^{-1}	6,0221367	0,59
Hằng số Boltzmann	k	$1,38\times10^{-23}$ J/K	1,380657	11
Thể tích mol của khí lý tưởng ở STPd	V_m	$2,24\times10^{-2}$ m^3/mol	2,241409	8,4
Hằng số Faraday	F	$9,65\times10^4$ C/mol	9,6485309	0,30
Hằng số Stefan – Boltzmann	σ	$5,67\times10^{-8}$ $W/m^2.K^4$	5,67050	34
Hằng số Rydberg	R	$1,10\times10^7$ m^{-1}	1,0973731534	0,0012
Hằng số hấp dẫn	G	$6,67\times10^{-11}$ $m^3/s^2.kg$	6,67260	100
Bán kính Bohr	r_B	$5,29\times10^{-24}$ m	5,29177249	0,045
Momen từ của electron	μ_e	$9,28\times10^{-24}$ J/T	9,2847700	0,34
Momen từ của proton	μ_p	$1,41\times10^{-26}$ J/T	1,41060761	0,34
Manheton Bohr	μ_B	$9,27\times10^{-24}$ J/T	9,2740154	0,34
Manheton hạt nhân	μ_N	$5,50\times10^{-27}$ J/T	5,0507865	0,34

HỆ SỐ CHUYỂN ĐỔI

Góc phẳng

	0	*' (phút)*	*" (giây)*	*Radian*	*Vòng*
1 độ	1	60	3600	$1,754\times10^{-2}$	$2,778\times10^{-3}$
1phút	$1,667\times10^{-2}$	1	60	$2,909\times10^{-4}$	$4,603\times10^{-5}$
1 giây	$2,778\times10^{-4}$	$1,667\times10^{-2}$	1	$4,848\times10^{-6}$	$7,716\times10^{-7}$
1radian	57,30	3438	$2,063\times10^{5}$	1	0,1592
1 vòng	360	$2,16\times10^{4}$	$1,296\times10^{6}$	6,283	1

Góc khối

1 hình cầu = 4 π steradian = 12,57 steradian

Độ dài

	cm	*Mét*	*km*
1 centimet	1	10^{-2}	10^{-5}
1 mét	100	1	10^{-3}
1 kilomet	10^{5}	1000	1

1 Angstrom = 10^{-10} m 1 fermi = 10^{-15} m

1 nm = 10^{-9} m 1 bán kính Bohr = $5,292\times10^{-11}$ m

1 năm ánh sáng = $9,46 \times 10^{12}$ km

Diện tích

	m^2	cm^2
1 mét vuông	1	10^{4}
1centimet vuông	10^{-4}	1
1 hecta	10^{4}	10^{8}

Thể tích

	m^3	cm^3	*L*
1 mét khối	1	10^{6}	1000
1 centimet khối	10^{-6}	1	1×10^{-3}
1 lit	10^{-3}	1000	1

Khối lượng

	g	*kilogam*	*u*
1 gam	1	0,001	$6,022\times10^{23}$
1 Kilogam	1000	1	$6,022\times10^{26}$
1 đơn vị khối lượng nguyên tử	$1,661\times10^{-24}$	$1,661\times10^{-27}$	1

Khối lượng riêng

kg/m^3	g/cm^3
1	0,001

Thời gian

	Năm	*Ngày*	*Giờ*	*Phút*	*Giây*
1 năm	1	365,25	$8,766\times10^{3}$	$5,259\times10^{5}$	$3,156\times10^{7}$
1 ngày	$2,738\times10^{-3}$	1	24	1440	$8,640\times10^{4}$
1 giờ	$1,141\times10^{-4}$	$4,167\times10^{-2}$	1	60	3600
1 phút	$1,901\times10^{-6}$	$6,944\times10^{-4}$	$1,667\times10^{-2}$	1	60
1 giây	$3,16\times10^{-8}$	$1,157\times10^{-5}$	$2,778\times10^{-4}$	$1,667\times10^{-2}$	1

Tốc độ

	km/h	*mét/giây*	*cm/s*
1 kilomet trên giờ	1	0,2778	27,78
1 Mét trên giây	3,6	1	100
1 centimet trên giây	$3,6\times10^{-2}$	0,01	1

Áp suất

	atm	*cmHg*	*paxcan*
1 atmotphe	1	76	$1,013\times10^{5}$
1 centimet thuỷ ngân ở 0^0C	$1,316\times10^{2}$	1	1333
1 PAXCAN	$9,869\times10^{6}$	$7,501\times10^{-4}$	1

Năng lượng công nhiệt

	jun	*Cal*	*kW.h*	*eV*	*MeV*	*kg*	*u*
1 jun	1	0,2398	$2,778\times10^{-7}$	$6,242\times10^{18}$	$6,242\times10^{12}$	$1,113\times10^{-17}$	$6,072\times10^{9}$
1 calo	4,186	1	$1,163\times10^{-6}$	$2,613\times10^{19}$	$2,613\times10^{13}$	$4,660\times10^{-17}$	$2,806\times10^{10}$
1kilôoát– giờ	$3,600\times10^{6}$	$0,86\times10^{6}$	1	$2,247\times10^{25}$	$2,247\times10^{19}$	$4,007\times10^{-11}$	$2,413\times10^{16}$
1 electron–vôn	$1,602\times10^{-19}$	$3,827\times10^{-20}$	$4,450\times10^{-26}$	1	10^{6}	$1,783\times10^{-36}$	$1,074\times10^{-9}$
1 mêga electron – vôn	$1,602\times10^{-13}$	$3,827\times10^{-14}$	$4,450\times10^{-20}$	10^{-6}	1	$1,783\times10^{-30}$	$1,074\times10^{-3}$
1 kilogam	$8,987\times10^{16}$	$2,146\times10^{10}$	$2,497\times10^{10}$	$5,610\times10^{35}$	$5,610\times10^{29}$	1	$6,002\times10^{26}$
1 đơn vị khối lượng nguyên tử hợp nhất	$1,492\times10^{-10}$	$3,564\times10^{-11}$	$4,146\times10^{-17}$	$9,230\times10^{8}$	$9,230\times10^{2}$	$1,661\times10^{-27}$	1

Công suất

	hp	*cal/s*	*kW*	*W*
1 mã lực	$15,615\times10^{-3}$	178,1	0,7457	74 5,7
1 calo trên giây	1,341	1	$4,186\times10^{-3}$	4,816
1 kilôoát	$1,341\times10^{-3}$	238,9	1	1000
1 oát		0,2389	0,001	1

Từ thông

	macxoen	*vêbe*
1 macxoen	1	10^{-8}
1 VÊBE	10^{8}	1

Từ trường

	gauxơ	*tesla*	*miligaoxơ*
1 gauxơ	1	10^{-4}	1000
1 tesla	10^{4}	1	10^{7}
1 miligauxơ	0,001	10^{-7}	1

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Stanley I. Sandler, Univesity of Delawaare. Chemical and Engineering Thermodynamics. Printed in the United States of America. ISBN 0 – 471 18210 – 9 (1999).
2. Robert Resnik, David Halliday and Kennethe S. Krane. Volume One. Physics. Fourth Edition. Printed in Singapore. ISNB 0 – 471 – 80458 – 4 (1994).
3. Neil W. Ashcroft, N. David, Mermim. Solids tate Physcis. International Edition. Printed in the United States of America. ISBN 0 – 03 – 049346 – 3 (1976).
4. Đàm Trung Đồn, Nguyễn Viết Kính. Vật lý phân tử và nhiệt học, Vật lý đại cương tập II. Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội, Khoa Vật lý, Hà Nội – 1990.
5. David Halliday – Robert Resnick – Jearl Walker. Cơ sở Vật lý, Tập 3: Nhiệt học, Người dịch Nguyễn Viết Kính. Nhà xuất bản Giáo dục – 1998.
6. Richard Wolfson, Jay M. Pasachoff. Physics with Modem Physics For Scientists and Engineers. Second Edition. Printed in the United States of America. ISBN 0 – 06 – 501016 – 7 (1995).
7. Matematikai, Fizikai, Kémiai êssze fiiggések, Masodik Kiadás. Tankẹnyvkiadó, Budapest (1975).
8. Nguyễn Huy Sinh. Vật lý Siêu dẫn. Nhà xuất bản giáo dục (2005).
9. Vũ Thanh Khiết. Giáo trình nhiệt động lực học và Vật lý thống kê. In lần thứ 2. Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội – 2002.
10. Guy. K. White. Techniques in Low – Temperature Physics Third Edition – Clarendon Press. Oxford – 1979.
11. A.C.Rose–innes and E.H.Rhoderick.Introduction to Superconductivity. Second Edition. Pergamon – Great Britain – 1978.
12. C.Kittel. Introduction to Solid State Physics. John Wiley , New York , 1974.
13. Fe'nyes Imre. Termosztatika es'Termodinamika Müszaki könyvkiadó, Budapest, 1968.
14. PGS.TS. Phạm Lê Dần, PGS.TS Bùi Hải. Nhiệt động kỹ thuật. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật – 2000.

MỤC LỤC

Trang

LỜI NÓI ĐẦU 3

Chương 1. NHIỆT ĐỘ 5

1.1. Nhiệt độ, phép đo nhiệt độ, sự dãn nở nhiệt 5

1.1.1. Khái niệm về nhiệt độ 5

1.1.2. Nhiệt nghiệm 6

1..2. Nguyên lý số không của nhiệt động lực học 7

1..3. Đo nhiệt độ 8

1.3.1. Nhiệt kế khí có thể tích không đổi 8

1.3.2. Nhiệt giai quốc tế, nhiệt giai Celsi và nhiệt giai Fahrenheit 10

1.4. Sự dãn nở vì nhiệt 12

1.4.1. Sự dãn nở dài 12

1.4.2. Sự dãn nở khối 12

1.4.3. Giải thích sự dãn nở vì nhiệt 13

1.4.4. Những ứng dụng về dãn nở nhiệt 14

1.4.5. Sự nở vì nhiệt của chất lỏng 14

A - Một số ví dụ minh hoạ 15

B - Bài tập 16

Tóm tắt chương 1 17

Chương 2. NHIỆT LƯỢNG VÀ NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

2.1. Nhiệt lượng 18

2.1.1. Các khái niệm cơ bản 18

2.1.2. Nội năng của một hệ nhiệt động 19

2.1.3. Nhiệt và công 19

2.1.4. Đơn vị đo nhiệt lượng 21

2.2. Nhiệt dung và nhiệt chuyển trạng thái 21

2.2.1. Nhiệt dung 21

2.2.2. Nhiệt chuyển trạng thái (nhiệt chuyển pha) 23

2.3. Liên hệ giữa nhiệt và công 25

2.3.1. Công và sự thay đổi thể tích trong một quá trình 25

2.3.2. Công và nhiệt trong quá trình đẳng nhiệt 26

2.3.3. Công và nhiệt trong một chu trình 27

2.4. Nguyên lý I của nhiệt động lực học 28

2.4.1. Phát biểu của nguyên lý 28

2.4.2. Áp dụng nguyên lý I cho một số trường hợp đặc biệt 30

2.5. Sự truyền nhiệt lượng 35

2.5.1. Sự dẫn nhiệt 35

2.5.2. Đối lưu 37

2.5.3. Bức xạ 38

Bài tập 39

Tóm tắt chương 2 40

Chương 3. THUYẾT ĐỘNG HỌC CHẤT KHÍ

3.1. Thuyết động học chất khí và mô hình cơ học của khí lý tưởng 42

3.1.1. Cấu tạo nguyên tử, phân tử của vật chất 42

3.1.2. Chuyển động nhiệt. Số Avôgađrô 42
3.1.3. Các thuộc tính quan trọng của nguyên tử và phân tử 43
3.1.4. Mô hình cơ học chất khí lý tưởng 44
3.2. Khí lý tưởng – Phương trình trạng thái của khí lý tưởng 45
3.3. Phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử 47
3.3.1. Áp suất khí lý tưởng 47
3.3.2. Nhiệt độ của khí lý tưởng 49
3.4. Động năng trung bình chuyển động tịnh tiến của phân tử 50
3.5. Định luật phân bố phân tử theo vận tốc Maxwell 52
3.5.1. Hàm phân bố Maxwell 52
3.5.2. Động năng trung bình chuyển động tịnh tiến của phân tử tính theo hàm phân bố Maxwell 54
3.6. Định luật phân bố phân tử theo thế năng (định luật Boltzmann) 55
3.6.1. Áp suất khí quyển trong trọng trường 55
3.6.2. Định luật phân bố phân tử theo thế năng, định luật Boltzmann 57
3.7. Nhiệt dung mol của chất khí lý tưởng 59
3.8. Thuyết nhiệt dung cổ điển của chất khí.
Định luật phân bố năng lượng đều theo các bậc tự do 61
3.8.1. Thuyết nhiệt dung cổ điển 61
3.8.2. Công sinh ra trong quá trình đẳng nhiệt 65
3.9. Sự dãn nở đoạn nhiệt của khí lý tưởng (Q = 0) 65
3.9.1. Phương trình đoạn nhiệt Poisson 65
3.9.2. Công sinh ra trong quá trình đoạn nhiệt 67
3.9.3. Quãng đường tự do trung bình của các phân tử 67
Bài tập 70
Tóm tắt chương 3 74

Chương 4. CÁC HIỆN TƯỢNG ĐỘNG HỌC TRONG CHẤT KHÍ

4.1. Các hiện tượng truyền 78
4.1.1. Quá trình khuếch tán 78
4.1.2. Quá trình nội ma sát 79
4.1.3. Quá trình truyền nhiệt 81
4.1.4. Phương trình truyền 82
4.2. Tính chất của khí ở áp suất rất thấp 82
4.2.1. Hiện tượng phóng lưu 83
4.2.2. Hiện tượng truyền nhiệt của chất khí ở áp suất thấp và ứng dụng 84
4.2.3. Sự chảy của chất khí ở áp suất rất thấp 84
4.3. Phương pháp tạo chân không cao 85
4.3.1. Một số loại bơm chân không thông dụng 85
4.3.2. Một vài phương pháp xác định chân không 88
Tóm tắt chương 4 88

Chương 5. NGUYÊN LÝ THỨ II NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC. ENTROPY 91
5.1. Một vài hạn chế của nguyên lý thứ I 91
5.2. Quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch 92
5.2.1. Quá trình thuận nghịch 92
5.2.2. Quá trình bất thuận nghịch 93
5.2.3. Ý nghĩa của việc nghiên cứu các quá trình thuận nghịch và bất thuận nghịch 95
5.3. Chu trình Cácnô 95

5.4. Hai cách phát biểu nguyên lý II của nhiệt động lực học 100
5.4.1. Động cơ nhiệt và máy lạnh 100
5.4.2. Chứng minh sự tương đương giữa hai cách phát biểu nguyên lý II của Thomson và Claudiut 103
5.4.3. Ứng dụng của nguyên lý thứ II nhiệt động lực học 104
5.5. Entropy 107
5.5.1. Khái niệm về entropy 107
5.5.2. Chứng minh entropy không phụ thuộc vào quá trình chuyển trạng thái ... 110
5.5.3. Entropy trong quá trình thuận nghịch 110
5.5.4. Entropy trong quá trình bất thuận nghịch 111
5.5.5. Nguyên lý tăng entropy 111
5.5.6. Vài nét về quá trình tự phát 112
5.5.7. Ý nghĩa vật lý của entropy 113
5.5.8. Entropy của khí lý tưởng 115
5.6. Phương pháp hàm nhiệt động 123
5.6.1. Khái niệm về phương pháp hàm nhiệt động 123
5.6.2. Hàm nội năng (U) 123
5.6.3. Hàm năng lượng tự do (F) 124
5.6.4. Hàm thế nhiệt động Gibbs (G) 125
5.6.5. Hàm Entanpi (H) 126
5.6.6. Hàm nhiệt động suy rộng 127
5.6.7. Các tính chất của hàm nhiệt động 128
5.6.8. Hàm nhiệt động của các hệ nhiệt động có số hạt thay đổi 129
5.6.9. Ví dụ về điều kiện cân bằng nhiệt động 130
Tóm tắt chương 5 131

Chương 6. KHÍ THỰC VÀ HƠI
6.1. Lực tương tác phân tử và thế năng tương tác 136
6.1.1. Lực tương tác phân tử 136
6.1.2. Thế năng tương tác giữa các phân tử 137
6.2. Khí thực và phương trình trạng thái của khí thực 138
6.2.1. Khí thực và khí lý tưởng 138
6.2.2. Phương trình Vanđecvan 138
6.2.3. Đường đẳng nhiệt Vanđecvan 141
6.3. Đường đẳng nhiệt thực nghiệm (đường đẳng nhiệt Ăngđriu) 142
6.3.1. Thực nghiệm và giải thích 142
6.3.2. Trạng thái tới hạn và sự phân vùng 143
6.3.3. Ý nghĩa thực tiễn của họ đường đẳng nhiệt Vanđecvan 143
6.3.4. Xác định các thông số tới hạn 144
V.3.5. So sánh đường đẳng nhiệt lý thuyết (Vanđecvan) và đường đẳng nhiệt thực nghiệm (Ăngđriu) 144
6.4. Nội năng của khí thực. Hiệu ứng Joule – Thomson 146
6.4.1. Nội năng của khí thực 146
6.4.2. Hiệu ứng Joule – Thomson 147
6.5.1. Thí nghiệm Joule – Thomson 147
6.5.2. Giải thích thí nghiệm 148
6.6. Sự hoá lỏng khí và cách tạo nhiệt độ thấp 149
6.6.1. Phương pháp nén khí 149
6.6.2. Ứng dụng hiệu ứng Joule – Thomson 151

6.6.3. Phương pháp dãn nở khí sinh công có ích 153
6.6.4. Phương pháp khử từ đoạn nhiệt 153
6.7. Một số hiện tượng ở nhiệt độ thấp 157
6.7.1. Hiện tượng siêu dẫn và nhiệt độ tới hạn 157
6.7.2. Hiện tượng siêu chảy của He 160
Tóm tắt chương 6 161

Chương 7. CHẤT LỎNG
7.1. Tính chất và cấu tạo của chất lỏng 166
7.1.1. Tính chất của chất lỏng theo quan điểm của thuyết động học phân tử .. 166
7.1.2. Áp suất phân tử 167
7.1.3. Lực căng mặt ngoài và năng lượng mặt ngoài 168
7.1.4. Dạng mặt thoáng chất lỏng trong bình chứa. Chất lỏng làm ướt và không làm ướt chất rắn 173
7.1.5. Một vài ứng dụng hiện tượng làm ướt và không làm ướt 175
7.1.6. Tính áp suất phụ dưới mặt cong 175
7.1.7. Hiện tượng mao dẫn 178
7.2. Áp suất thẩm thấu. Định luật Vanhoff 181
7.2.1. Liên hệ giữa dung dịch loãng và chất khí. Áp suất thẩm thấu 181
7.2.2. Định luật Vanhoff 183
7.2.3. Ứng dụng hiện tượng thẩm thấu để giải thích một vài hiện tượng trong tự nhiên 184
7.2.4. Sự giảm áp suất hơi bão hoà trong dung môi. Định luật Raun 184
Bài tập 187
Tóm tắt chương 7 189

Chương 8. SỰ CHUYỂN PHA
8.1. Khái niệm về pha và sự chuyển pha 192
8.2. Một vài tính chất chung của chuyển pha loại I 193
8.3. Một số Hiện tượng chuyển pha trong chất lỏng 195
8.3.1. Hiện tượng bay hơi 195
8.3.2. Hiện tượng sôi 196
8.4. Hiện tượng hoá lỏng từ hơi bão hoà 197
8.5. Hiện tượng chuyển pha trong chất rắn 197
8.5.1. Hiện tượng thăng hoa 197
8.5.2. Hiện tượng nóng chảy 198
8.5.3. Hiện tượng kết tinh từ chất lỏng 199
8.6. Giản đồ pha 199
8.6.1 Giản đồ pha mô tả sự phụ thuộc nhiệt độ của áp suất hơi bão hoà .. 199
8.6.2. Giản đồ pha đồng tồn tại 3 pha. Điểm ba 200
Bài tập ví dụ 202
Tóm tắt chương 8 203

PHỤ LỤC 206

TÀI LIỆU THAM KHẢO 215

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm nội dung :
Chủ tịch HĐQT kiêm Giám đốc CT CP Sách ĐH – DN
TRẦN NHẬT TÂN

Biên tập và sửa bản in :
TRẦN THỊ NGỌC KHÁNH

Trình bày bìa :
BÙI QUANG TUẤN

Chế bản :
ĐỨC THÁI

Giáo trình NHIỆT HỌC
Mã số : 7K666M6
In 1000 bản, khổ 16 x 24 cm, tại CÔNG TY CỔ PHẦN IN ANH VIỆT
Số xuất bản : 155 – 2006/CXB/8 – 250/GD
In xong và nội lưu chiểu quý II năm 2006.

CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO
25 HÀN THUYÊN - HÀ NỘI

TÌM ĐỌC GIÁO TRÌNH DÙNG CHO CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC, TRUNG HỌC CHUYÊN NGHIỆP - DẠY NGHỀ CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

1	Vô tuyến điện tử	Ngạc Văn An
2	Giáo trình Cơ học	Bạch Thành Công
3	Tuyển tập các bài tập Vật lý đại cương (Tập 1, 2)	Nguyễn Quang Hậu Ngô Quốc Quýnh
4	Vật lý kỹ thuật	Đặng Hùng
5	Vật lý siêu dẫn và ứng dụng	Nguyễn Huy Sinh
6	Đo lường điện và cảm biến đo lường	Nguyễn Văn Hoà
7	Tuyển tập các đề thi Tuyển sinh chuyên PTTH môn Vật lý	Lê Thanh Hoạch Phạm Văn Bền Đặng Đình Tới
8	Tuyển tập đề thi Olimpic Vật lý các nước Tập 1	Vũ Thanh Khiết
9	Cơ học đại cương	Hoàng Nam Nhật

Bạn đọc có thể tìm mua tại các Công ty Sách - Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các Cửa hàng sách của Nhà xuất bản Giáo dục.

Tại Hà Nội : 25 Hàn Thuyên, 187B Giảng Võ, 23 Tràng Tiền
Tại Đà Nẵng : 15 Nguyễn Chí Thanh
Tại Tp. Hồ Chí Minh : 240 Trần Bình Trọng - Quận 5

8 934980 693094

Giá: 23.000đ